# Elektronenmikroskopische Untersuchungen und chemische Reaktionen von monomolekularen Schichtsystemen

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Rolf Brüning

aus Hanau

Marburg 1969

---

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

# Elektronenmikroskopische Untersuchungen und chemische Reaktionen von monomolekularen Schichtsystemen

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Rolf Brüning

aus Hanau

Marburg 1969

---

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn als
Dissertation angenommen am 29.4.1969
Tag der mündlichen Prüfung am 14.5.1969
Berichterstatter: Prof. Dr. H. Kuhn
Mitberichterstatter: Prof. Dr. F. H. Müller

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

INHALT


| | | Seite |
|---|---|---|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 1.1 | Problemstellung | 1 |
| 1.2 | Verzeichnis der häufig in der Arbeit verwandten Abkürzungen und Symbole | 5 |
| 2 | Elektronenmikroskopische Untersuchungen | 6 |
| 2.1 | Kontrastentstehung und Beschreibung der Präparation | 6 |
| 2.2 | Beobachtung von Schichtgrenzen im Elektronenmikroskop | 14 |
| 2.3 | Kontrastierung durch Schrägbedampfen | 18 |
| 2.4 | Untersuchung von Schichtfehlern mit Hilfe der Energiewanderung | 25 |
| 2.5 | Veränderung der Schichten im Elektronenstrahl | 33 |
| 2.6 | Senkrechtes Bedampfen mit Ausnutzung von Haftunterschieden | 38 |
| 2.7 | Abätzen dünner Metall-Aufdampfschichten | 40 |

| | | Seite |
|---|---|---|
| 3 | Chemische Reaktionen monomolekularer Schichten | 44 |
| 3.1 | Anodische Oxydation von Aluminium nach Bedeckung der Oberfläche mit monomolekularen Schichten | 44 |
| 3.2 | Kupplung von p-n-Octadecyloxy-benzoldiazoniumsalz mit Oxin | 47 |
| 3.3 | Bestimmung der Quantenausbeute beim Bestrahlen von p-n-Octadecyloxy-benzoldiazonium-tetrafluoborat | 50 |
| 3.4 | Diffusion von Oxin durch Arachidatschichten | 52 |
| 3.5 | Kupplung von Diazoniumsalz mit Oxin aus der Gasphase | 54 |
| 3.6 | Kupplung von Diazoniumsalz mit α-Naphtylamin aus der Gasphase | 56 |
| 3.7 | Untersuchung der Bildung von Azofarbstoff mittels einer Interferenzfilteranordnung | 58 |
| 3.8 | Bedampfung teilweise belichteter und mit Oxin gekuppelter Diazoniumsalz-Schichten mit Silber | 60 |

| | | Seite |
|---|---|---|
| 4 | Kopie eines Musters in monomolekularen Schichten | 63 |
| 4.1 | Vorversuche | 63 |
| 4.2 | Ablösen einer Sensibilisatorschicht vom Akzeptor | 66 |
| 5 | Apparaturen und Chemikalien | 69 |
| 6 | Zusammenfassung | 70 |
| 7 | Literaturverzeichnis | 72 |

# 1 Einleitung

## 1.1 Problemstellung

In vorangegangenen Arbeiten wurde gezeigt, daß man durch Spreiten geeigneter Stoffe auf der Wasseroberfläche monomolekulare Filme herstellen kann (Pockels,1, Rayleigh,2). Taucht man einen festen Träger durch die unter Schub stehende Schicht, so wird sie auf diesen übertragen (Langmuir,3,4). Durch Wiederholung des Tauchvorganges können stabile Aufbauschichten hergestellt werden (Blodgett,5,6), wobei die einzelnen Filme voneinander verschieden sein können, was dadurch erreicht wird, daß zum Beispiel zwischen Ein- und Austauchen der auf der Oberfläche gespreitete Film gewechselt wird. Auf diese Weise sind Energiewanderungssysteme herstellbar (Kuhn,7,8,, Bücher,9), bei denen sich Sensibilisator S und Akzeptor A im Abstand von wenigen Å befinden. Auf diese Weise gelang es zu zeigen, daß Farbstoffmoleküle, die lange Kohlenwasserstoffketten tragen, nicht diffundieren und ihre Lage im Schichtsystem nicht verändern, monomolekulare Schichtsysteme also molekular genau ihre Struktur beibehalten. Dadurch sollte es möglich sein, durch stellenweise Veränderung oder Zerstörung der Schicht, Informationen im molekularen Bereich zu speichern.

Folgende Probleme ergeben sich:

a) Eingeben der Informationen

b) Ablesen der Informationen

c) Duplizieren der Informationen

a) Die Eingabe von Informationen kann durch partielles Zerstören einer monomolekularen Farbstoffschicht erfolgen, indem man darin ein Muster durch längeres Bestrahlen mit Licht oder durch einen Elektronenstrahl erzeugt (Kuhn,10, 11, Möbius,12). Als Minimalfläche für ein bit ergibt sich für Licht (Wellenlänge $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ cm) ca. $(10^{-4}\ \text{cm})^2 = 10^{-8}\ \text{cm}^2$. Für Elektronen ist durch die heutigen Möglichkeiten der Technik (Speidel,13, Hanszen,14) eine Grenze von etwa $(10^{-6}\ \text{cm})^2 = 10^{-12}\ \text{cm}^2$ gegeben. Es ergibt sich dadurch die Möglichkeit, auf 1 $\text{dm}^2$ einer monomolekularen Schicht $10^{14}$ bit zu speichern. Zum Vergleich: Die Speicherkapazität des menschlichen Gehirns wird auf $10^{13}$ bis $10^{15}$ bit geschätzt (Steinbuch,15).

b) Die Ablesung der Informationen muß bei dieser Auflösung im Elektronenmikroskop erfolgen. Weil die Schichten bei elektronenmikroskopischer Beobachtung der Elektronenstrahlung ausgesetzt sind, werden hierbei die vorher nicht bestrahlten Moleküle ebenfalls zerstört. Man muß deshalb das eingegebene Muster vor der Bestrahlung fixieren.

Als Möglichkeiten bieten sich hauptsächlich:

A Schrägbedampfen

Beim Aufdampfen von Schwermetallen im Vakuum, fast parallel zur Oberfläche, werden Höhenunterschiede durch verstärkte Abscheidung des Metalls, bzw. Beschattung sichtbar gemacht.

B Senkrechtbedampfen

Durch geeignete Wahl von Aufdampfmaterial und Substrat kann erreicht werden, daß beim Bedampfen verschieden starke Abscheidung an unterschiedlich vorbehandelten Stellen erfolgt.

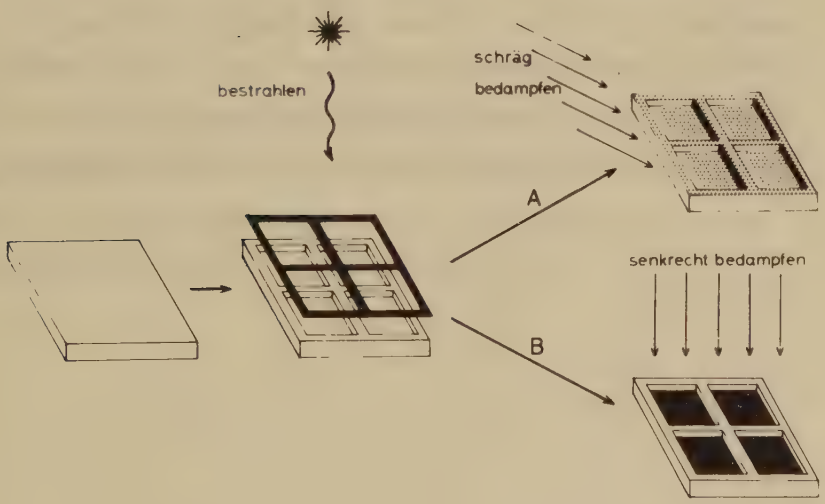



Abb. 1 Eingabe und Fixieren eines Musters

c) Die in eine Schicht eines Akzeptorfarbstoffes eingegebenen Informationen (Festwertspeicher) können dadurch übertragen und vervielfältigt werden, daß man eine Sensibilisatorschicht darüberzieht, mit Licht bestrahlt und ablöst. Regt man den Sensibilisator in seiner Hauptabsorptionsbande an, so wird der Farbstoff an den Stellen ausgebleicht, an denen er die dabei aufgenommene Energie nicht durch strahlungslose Energiewanderung zum Absorptionsfarbstoff abgeben kann. Man erhält auf diese Weise eine Kopie des eingegebenen Musters.

Da bei monomolekularen Schichten im Abstand d die Wahrscheinlichkeit für den strahlungslosen Energieübergang von Sensibilisator zu Akzeptor proportional $1/d^4$ ist (Kuhn,16), wird trotz Bestrahlung mit Licht eine Auflösung von ca. $10^{-6}$ cm erreicht. Die Sensibilisatorschicht kann dann vom Schichtsystem abgelöst und isoliert werden, indem man sie mit einem filmbildenden Lack überzieht und den Lackfilm nach Verfestigung mit der Schicht abzieht.

## 1.2 Verzeichnis der häufig in der Arbeit verwendeten Abkürzungen und Symbole

Monomolekulare Schichten

= Cyaninfarbstoff

= Arachinsäure

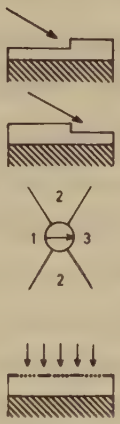
= Diazoniumsalz bzw. Azofarbstoff

Trägerfolien für die Elektronenmikroskopie

Fo = Formvar

PS = Polystyrol

$Al_2O_3$ = durch Eloxieren von Al hergestelltes $Al_2O_3$




Schrägbedampfen

in Richtung zur Stufe hin (bevorzugte Abscheidung)

in Richtung von der Stufe weg (Beschattung)

Bedampfungsrichtung und Zahl der Doppelschichten

Senkrechtbedampfen

mit Ausnützen von Haftunterschieden

Die Bezeichnungen der Farbstoffe wurden so gewählt, daß Sensibilisatoren mit S und Akzeptoren mit A gekennzeichnet sind. Die Formeln sind jeweils dort angegeben, wo der betreffende Farbstoff erstmals erwähnt wird.

## 2 Elektronenmikroskopische Untersuchungen

### 2.1 Kontrastentstehung und Beschreibung der Präparation

Der Kontrast im Durchstrahlungs-Elektronenmikroskop entsteht nicht durch unterschiedliche Absorption, sondern durch das unterschiedliche Streuvermögen verschiedener Objektbereiche für Elektronen (Seiler,17). Je dicker ein Objektbereich und je größer die Kernladungszahl Z in diesem Bereich ist, desto mehr Elektronen werden in der Folie Winkeländerungen durch Streuung an den Atomkernen erleiden. Diese gestreuten Elektronen werden von der Kontrastblende im Elektronenmikroskop weggefangen und fehlen im Bildpunkt, so daß diese Stellen dunkler erscheinen.

Als Trägersubstanzen finden bei der Elektronenmikroskopie dünne Folien von wenigen 100 Å Dicke Verwendung, die durch geeignete Trägernetze unterstützt werden. Für die nachstehend beschriebenen Untersuchungen wurden folgende dünne Kupfernetze der Firma Veco von 3,0 mm Außendurchmesser benutzt:

| Nr. | Ätzung | Stichmaß | Lochung | Stegbreite |
|---|---|---|---|---|
| 200 | quadrat. | 125 | 85 | 40 |
| R 200 | Gitter | 125 | 85 | 40 |
| R 250 | Gitter | 100 | 60 | 40 |
| R 200 A | Gitter mit Mittelsteg | 125 | 85 | 40 |

Die Maße sind in Mikron angegeben.

Als Trägerfolien, auf welche die monomolekularen Schichten gezogen werden, fanden $Al_2O_3$, Formvar und Polystyrol Verwendung. Die Herstellung sei hier kurz beschrieben.

$Al_2O_3$

Auf ein gereinigtes Glasplättchen wird im Vakuum etwa 1000 Å dick mit Aluminium bedampft. Nach Walkenhorst (18) wird in 3 %iger wässriger Ammoniumhydrogencitrat-Lösung anodisch oxydiert, wobei sich ein $Al_2O_3$-Häutchen bildet, dessen Dicke bei einer Spannung von 10 V etwa 130 Å beträgt. Nach Reimer (19) ist D = (12,2 bis 13,6)·U, wobei U die Spannung in Volt und D die Dicke der $Al_2O_3$-Schicht in Å bedeuten. Auf dieses Plättchen werden monomolekulare Schichten in der gewünschten Anordnung aufgezogen. Die Ablösung vom Glas erfolgt durch Eintauchen des Plättchens in gesättigte $HgCl_2$-Lösung unter einem Winkel von $10^o$-$30^o$ zur Oberfläche, wobei das Aluminium abgelöst wird und das $Al_2O_3$-Häutchen mit den Schichten auf der Oberfläche schwimmt. Zum langsamen Eintauchen wurde eine besondere Apparatur gebaut, die es erlaubt, den Tauchvorgang mit konstanter Geschwindigkeit regelbar in 1/2 - 2 Std. ablaufen zu lassen. Hierbei bewährte es sich, nicht die gesamte Aluminium-Aufdampfschicht wegzuätzen, sondern am oberen Rand einen 2 - 3 mm breiten Streifen stehen zu lassen, damit das schwimmende Oxydhäutchen noch am Glas festgehalten wird. Da $HgCl_2$-Kristalle beim Eintrocknen entstehen und nachher bei der Betrachtung stören, werden die Glasobjektträger anschließend mehrmals schräg in $H_2O$ bidest. getaucht, wobei der Oxydfilm wiederum auf der Wasseroberfläche schwimmt.

Zur Präparation wird das Gläschen auf gleiche Weise unter Beobachtung durch eine binokulare Lupe der Firma Zeiss (Vergrößerung wahlweise zwischen 18 bis 120 fach) in eine Petrischale mit Wasser getaucht. Im Wasser legt man unter den schwimmenden Film auf das Glasplättchen ein Kupfernetz, das durch einen kleinen Manipulator verschoben werden kann (siehe Abb. 2, S.11). Kommt nun die zu untersuchende Stelle der Schicht über ein Loch des Netzchens zu liegen, so hebt man das Gläschen langsam an, und die Folie legt sich auf das Netz. Zwar treten hierbei manchmal Verschiebungen auf, doch steht einem erneuten Tauchen und Justieren des Netzes nichts entgegen. Nach dem Herausnehmen läßt man das Glas etwa einen halben Tag trocknen, bevor man das Kupfernetz abhebt. Hierbei reißt die $Al_2O_3$-Folie außen am Netz ab, so daß besonderes Abtrennen nicht erforderlich ist.

$Al_2O_3$ als Unterlage hat den Vorteil einer hohen thermischen Stabilität, zeigt also nur geringe und bald zum Stillstand kommende Wanderung beim Betrachten im Elektronenmikroskop.

Nachteilig ist das Auftreten von Rissen beim Wegätzen der Aluminiumunterlage, sowie der große Zeitaufwand hierbei, abgesehen von der ebenfalls umständlichen Vorbereitung mit Aufdampfen von Aluminium und anodischer Oxydation. Weiterhin stört die Alterung der Oberfläche, denn kurz nach der Eloxierung verhält sie sich hydrophil, während schon wenige Stunden später die Schichten nicht mehr gut aufziehen.

Formvar

Diese Nachteile können bei Verwendung von Formvar (Fo) (Polyvinylformaldehyd) vermieden werden. Eine Glasplatte wird mit Formvarfilm überzogen, indem man sie senkrecht aus einer 1 %igen Formvarlösung (1g Mowital F 40 der Farbwerke Hoechst in 100 ml $CHCl_3$ ) mit einer Geschwindigkeit von 2 mm/sec herauszieht. Die Filmdicke ist bei verdünnten Lösungen der Konzentration proportional, andererseits stark von der Austauchgeschwindigkeit abhängig. Mit den angegebenen Werten erhält man Folien von ca. 200 Å Dicke (Messung nach Metallbedampfung im Interferenzmikroskop). Nach Reimer (19) ist die Dicke von Formvarfilmen bei Verwendung derselben Lösung 2000 Å, aber bei 25 facher Austauchgeschwindigkeit. Nach eigenen Untersuchungen werden die Filme aber bei langsamen Austauchen gleichmäßiger, besonders entstehen keine Querrillen auf den Objektträgern, die nachher im Elektronenmikroskop als Streifen anderer Helligkeit erscheinen und sehr störend wirken. Beim langsamen Herausziehen kann sich der zuerst noch flüssige Film in der Chloroformatmosphäre über der Lösung gleichmäßig verteilen, und es bildet sich dann eine gleichmäßige Folie.

Polystyrol

Für die Herstellung von Polystyrolfolien (PS) geltem die gleichen Bedingungen, abgesehen davon, daß eine 0,9 %ige Lösung von Polystyrol in Benzol zur Befilmung verwendet wird. Außer einem günstigeren Aufziehverhalten für monomolekulare Schichten (hydrophobe Oberfläche) zeigen Polystyrolhäutchen wesentlich geringere Wanderung beim Durchstrahlen im Elektronenmikroskop als Formvar. Die höhere Formbeständigkeit steht im Einklang mit dem geringeren Masseverlust beim Bestrahlen. Reimer (19) gibt für Formvar die Restmasse mit 70 % an, während Polystyrol zu 95 % erhalten bleibt. Beim Bestrahlen organischer Substanzen werden diese praktisch zu Kohlenstoff zersetzt, und alle Nichtkohlenstoff-Atome entweichen aus der Schicht als $H_2$, $H_2O$ usw.

Derart befilmte Glasplättchen können in üblicher Weise mit monomolekularen Schichten versehen, im Vakuum bedampft, mit Elektronen beschossen oder anderweitig behandelt werden.

Die Präparation auf Kupfernetze ist hierbei einfacher als im Falle von $Al_2O_3$-Häutchen. Das befilmte Gläschen wird mit einer spitzen Nadel U-förmig angeritzt und bei Beobachtung durch eine binokulare Lupe unter flachem Winkel im Wasser eingetaucht. Die Ablösung des Filmes erfolgt sehr rasch, in dem Maße, wie der Objektträger abgesenkt wird. Wie vorher beschrieben bringt man nun unter Wasser ein Kupfernetzchen unter der schwimmenden Folie auf das Glasplättchen, justiert das Netz und hebt das Glasplättchen aus der Flüssigkeit. Beim späteren Abnehmen des elektronenmikroskopischen Präparates passiert es leider, daß die Folie nach Verdunsten des Wassers zwischen den Gitterstäben fest am Glas haftet und zerreißt. Als Gegenmaßnahme bewährte sich das Unterlegen von Filterpapierstückchen unter die Objektträgernetze sehr gut. Man bringt also im Wasser ein Stückchen Filterpapier mit aufgelegtem Kupfernetz zwischen Glas und Film.

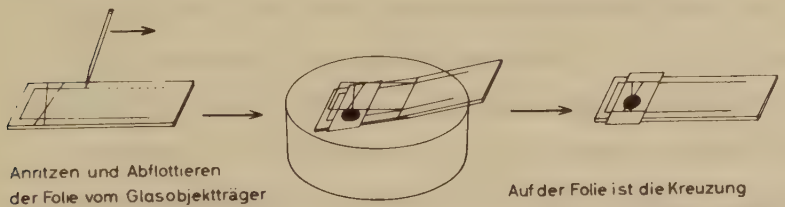
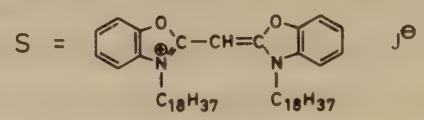



Abb. 2

Die größte Schwierigkeit bringt die Erkennung des Kreuzungspunktes (Abb.4) mit sich. Daher wurden bei den ersten Versuchen keine reinen Arachidatschichten, sondern Mischungen mit Farbstoff S,



N,N'-Distearyl-oxa-cyanin-jodid

aufgebracht, und die Probe beim Ablösen mit UV-Licht bestrahlt. Die Schichtgrenzen sind dann durch den blau fluoreszierenden Farbstoff gut zu erkennen.

Bei steiler Beleuchtung mit der Lampe des Binokulars kann man die Grenzen aber auch direkt an der unterschiedlichen Spiegelung des Lichtes erkennen und somit auf Beimischung von Farbstoff verzichten, bzw. auch Proben nichtfluoreszierender Substanzen präparieren.

Für die Ablösung des Filmes vom Glasobjektträger ist dessen Reinigung von entscheidender Bedeutung. Werden die nach Bücher u.a. (9) durch Behandlung mit Ultraschall in 2 %iger Ultrax 7 A-Lösung gesäuberten Objektträger verwendet, so haftet Formvar derart gut, daß die Folie beim schrägen Eintauchen in Wasser nicht abflottiert werden kann. Sehr gute Verhältnisse erreicht man, indem die fabrikneuen Glasplättchen (Glashütte Löhnberg des Glaswerks Wertheim) lediglich durch Abwischen mit einem Baumwollappen von anhaftendem

Schmutz gereinigt und die vom Tuch stammenden Stäubchen mit Preßluft abgeblasen werden. Die Filme derart behandelter Proben haften gut genug, um sich beim senkrechten Eintauchen zum Aufziehen von monomolekularen Schichten noch nicht zu lösen, lassen sich aber nach Anritzen beim flachen Eintauchen sehr leicht abflottieren, ohne daß Falten entstehen.

## 2.2 Beobachtung von Schichtgrenzen im Elektronenmikroskop

Um die Möglichkeiten der Informationsspeicherung in monomolekularen Schichten zu prüfen, wurden zunächst Schichtgrenzen und Kreuzungspunkte zweier Schichtgrenzen elektronenmikroskopisch untersucht und verschiedene Kontrastierungsverfahren ausprobiert.

Taucht man ein mit hydrophober Folie versehenes Glasplättchen durch eine Wasseroberfläche, die mit einer gespreiteten und unter Schub stehenden Fettsäureschicht versehen ist, ein und wieder aus, so zieht eine Doppelschicht auf.

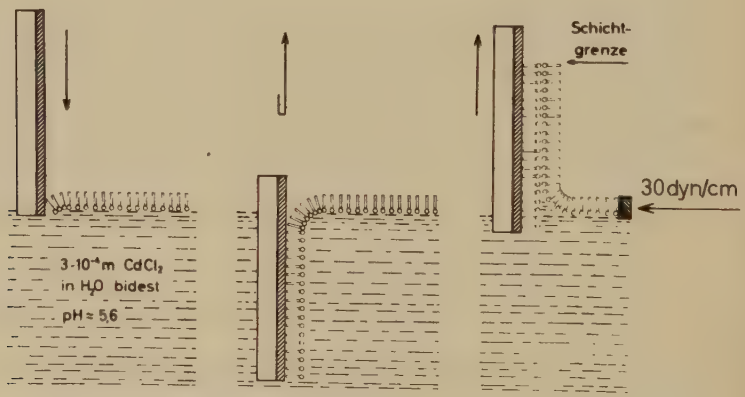



Abb. 3 Beschichten eines mit hydrophober Kunststoffolie versehenen Glasobjektträgers mit monomolekularen Arachidatschichten

Als einfaches Beispiel einer Information kann man das Maß des Winkels β ansehen, unter dem sich die Grenzen zweier Doppelschichten kreuzen.

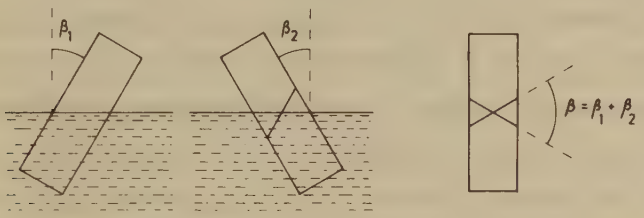



Abb. 4 Kreuzung zweier Schichtgrenzen

Die direkte Beobachtung von Schichtgrenzen ist elektronenoptisch nicht gut möglich, da die Streuabsorption der Kohlenwasserstoffketten zu geringe Kontraste ergibt. Da durch die Unterlage nur eine geringe Streuung ($Al_2O_3$, Formvar, Polystyrol) hervorgerufen wird, so ist der Unterschied, welcher durch eine zusätzliche Schicht erreicht wird, sehr klein. Für Arachidatschichten kann man etwa die gleiche Absorption wie für Kunststoffolien annehmen. Da die Unterlage eine Stärke von ca. 200 Å hat, wird mit einer zusätzlichen Doppelschicht von 53 Å immerhin die Massendicke um 25 % erhöht. Die Intensität des Elektronenstrahles wird aber dadurch nicht in gleichem Maße vermindert, denn die Streuung an Kohlenstoff ist so gering, daß nur sehr wenige Elektronen eine genügende Ablenkung erfahren, um von der Aperturblende zurückgehalten zu werden. Aus einem Diagramm bei Reimer (20) kann man entnehmen, daß durch die Dickenzunahme bei Formvar von 200 Å auf 250 Å die Durchlässigkeit von 88 % nur um ca. 2 % auf

86 % abnimmt. Bei einer stärkeren Folie nimmt die Durchlässigkeit bei gleicher Differenz von 50 Å entsprechend weniger ab. Derart geringe Unterschiede genügen aber nicht, um ein kontrastreiches Bild zu erhalten (21). Der Streuwinkel $\vartheta$ , genauer gesagt $\operatorname{tg} \vartheta/2$, unter dem die Elektronen die Probe verlassen, ist der Strahlspannung umgekehrt proportional, so daß durch deren Herabsetzung sowie Verwendung der kleinsten Aperturblende das Verhältnis $\vartheta/\alpha_o$ einen höheren Wert erreicht ($\alpha_o$ ist die Objektivapertur). Hierdurch steht aber nur eine geringe Intensität zur Verfügung, so daß keine starken Vergrößerungen erreichbar sind, maximal ca. 30 000 fach (O. v. Elsner,22). Da während der Bestrahlung auf der Objektoberfläche eine Kontaminationsschicht mit einem Wachstum in der Größenordnung von 1 Å/sec entsteht, hauptsächlich durch Ablagerung von Kohle aus höheren Kohlenwasserstoffen des Pumpenöls, von Dichtungen etc., nimmt während der Bestrahlung der Kontrast laufend ab. Die Kontamination kann durch Erwärmen der Probe auf etwa 200 °C oder Kühlung des Objektraumes mit flüssiger Luft vermindert werden, doch bleibt der Nachteil des geringen erreichbaren Helligkeitsunterschiedes bestehen. Man kann bei direkter Beobachtung von Schichten ganz gut Flächen erkennen, die mit einer oder zwei monomolekularen Schichten bedeckt sind, doch treten die Grenzen nicht deutlich hervor.

Um eine Kontrastierung zu erreichen, stehen folgende Möglichkeiten zur Verfügung:

1. Schräg bedampfen der Schichten im Vakuum

Hierbei nutzt man Höhenunterschiede, wie z.B. die Stufe an einer Schichtgrenze aus und erhält je nach Bedampfungsrichtung einen Schatten oder die bevorzugte Abscheidung des Aufdampfmaterials. Auf den Bildern erscheinen die Schatten hell, da hier keine Streuabsorption eintritt und die bedampften Stellen dunkel.

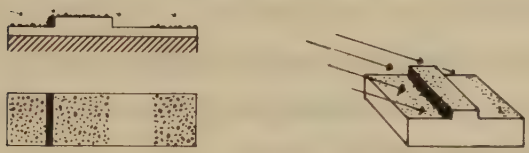


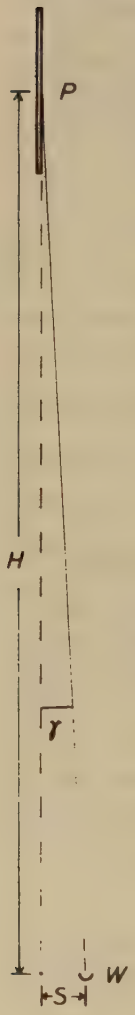
Abb. 5

2. Elektrolytisches oder chemisches Abätzen

einer durch monomolekulare Schichten teilweise abgedeckten Unterlage (Aufdampfschicht). Hierbei wird das Isolationsvermögen der monomolekularen Schichten ausgenutzt.

Abb. 6

Die Kontrastierung erfolgt auf den Glasplättchen vor dem Ablösen der Folie, denn einerseits sind die Proben dann besser zu handhaben, andererseits ist die Folie auf Glas noch plan, während sie auf Kupfernetzchen in den Maschen durchhängt, und dadurch der Winkel beim Bedampfen nicht überall gleich ist.




$tg\gamma = \frac{S}{H} = 1:20$ Abb. 7

## 2.3 Schrägbeschattung

Durch Aufdampfen von Gold unter einem Winkel von etwa $3^{o}$ zur Substratfläche werden Höhenunterschiede der Oberfläche sichtbar gemacht. Mit dieser Methode konnten erstmals starke Vergrößerungen von Schichtgrenzen und Kreuzungspunkten sichtbar gemacht werden.

Im Vakuum bei $3 \cdot 10^{-5}$ Torr wurde Gold aus einem Wolfram-Schiffchen W von 3 mm Breite und 10 mm Länge verdampft. Die Proben P, mit Formvar befilmte und mit Arachidatschichten versehene Glasobjektträger (12 x 38 mm, 1 mm stark), befanden sich 20 cm oberhalb und 1 cm seitlich der Verdampfungsquelle (Abb.7). Sobald sich auf der Stirnfläche ein deutlich sichtbarer Goldspiegel abgeschieden hatte, wurde der Aufdampfvorgang beendet.

Abb. 8 zeigt die Beschattungsgrenzen von einer (oben) und vier (unten) Arachinsäure-Doppelschichten.

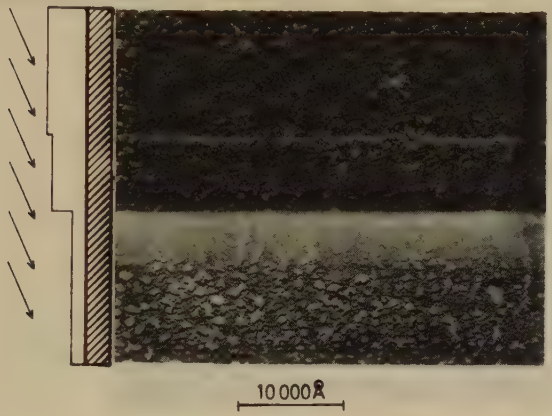



Bild 8 Beschattung von Schichtgrenzen durch Schrägbedampfen

Aus Schattenlänge und Bedampfungswinkel ($tg\gamma = 1:20$) läßt sich die Stufenhöhe der 4 Doppelschichten berechnen zu $\approx 4000$ Å $\cdot 1/20 = 200$ Å und zeigt eine gute Übereinstimmung mit der tatsächlichen Höhe von $8 \cdot 26{,}4$ Å $= 211{,}2$ Å!

Ein Beispiel für die bevorzugte Abscheidung von Gold an einer Stufe bei umgekehrter Bedampfungsrichtung zeigt Bild 9 oben vier und unten zwei Doppelschicht-Aufziehgrenzen.

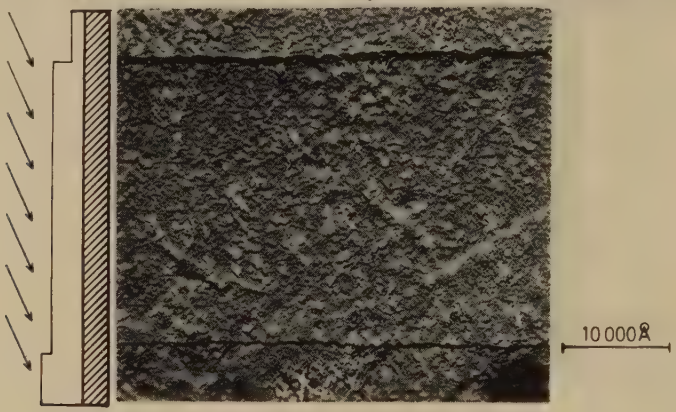



Bild 9 Abscheidung von Gold an Schichtgrenzen

Bei stärkerer Vergrößerung einer einzigen bedampften Stufe (Höhe 52,8 Å) erkennt man, daß sich Gold zwar in einer Linie ansammelt, dazwischen aber kleine Unterbrechungen von ca. 10 Å vorkommen, während der metallische Bereich sich über etwa 1000 Å erstreckt bei rund 200 Å Breite, wie in Bild 10 zu sehen ist.

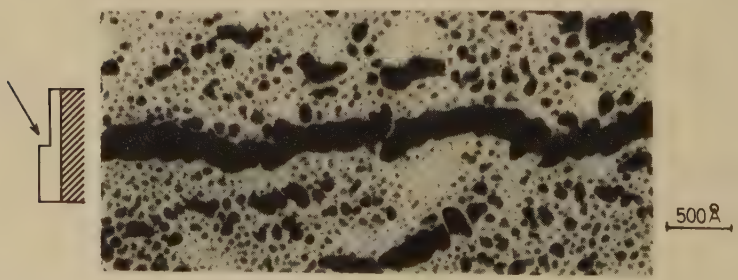



Bild 10 Mit Gold bedampfte Schichtgrenze

Interessant ist die Beobachtung des Kreuzungspunktes zweier Aufziehgrenzen.

Auf Bild 12 sehen wir eine solche Stelle beschattet. Die unterschiedliche Schattenlänge erklärt sich aus der Winkeldifferenz beider Grenzen gegenüber der Verdampfungsquelle. Der breitere Schatten wird der parallel zum Schiffchen gelegenen Grenze zugeordnet, der kürzere der schräg liegenden. Verliefe die Stufe in Richtung der Quelle, so dürfte ja gar kein Schatten abgebildet werden. Direkt im Kreuzungspunkt ist deutlich der rhombische Zwickel erkennbar, da hier die doppelte Höhendifferenz projeziert wird.

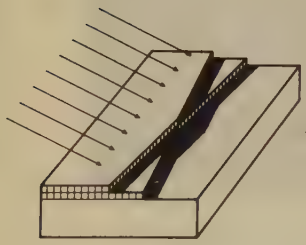


Abb. 11

Beschattung der Kreuzung zweier Schichtgrenzen durch Schrägbedampfen mit Gold

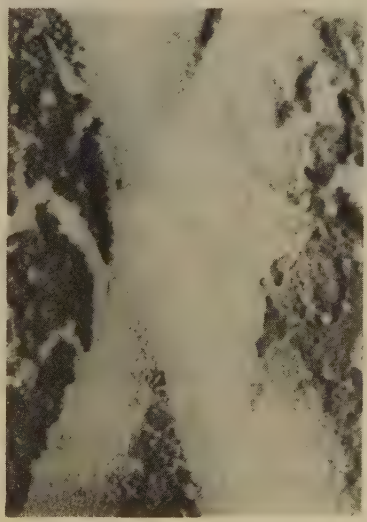



Bild 12

Wie erwartet werden die Kreuzungspunkte bei Bedampfung in Richtung der Stufe abgebildet, wie auf Bild 13 a/b dargestellt ist. Der Winkel ist bei ca. 1000 Å Schenkellänge gut ablesbar.

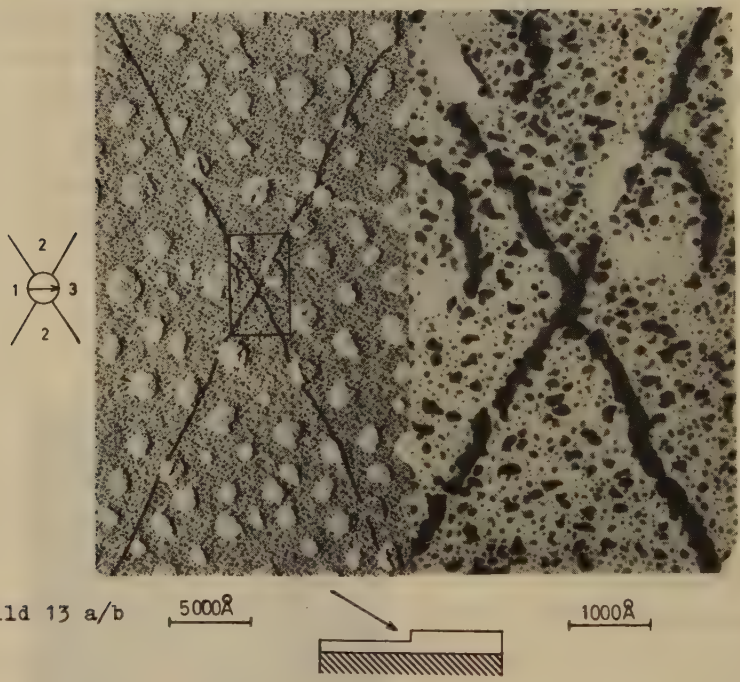



Bild 13 a/b

Bedampfung der Kreuzung zweier Schichtgrenzen mit Gold

Im Hinblick auf Informationsspeicherung interessiert die Haltbarkeit einer Probe. Der Vergleich zwischen den

Bildern 14 a, vier Doppelschicht-Aufziehgrenzen, der 19 Tage später angefertigten Aufnahme 14 b, sowie dem 153 Tage später angefertigten Bild 14 c zeigt überzeugend, daß eine Änderung des Objekts durch Lagern nicht auftritt. Nicht nur die bedampften Linien, sondern auch praktisch alle anderen abgeschiedenen Goldteilchen haben exakt ihre Lage und Form beibehalten.

Bild 14 a 0 Tage 14 b 19 Tage 14 c 153 Tage

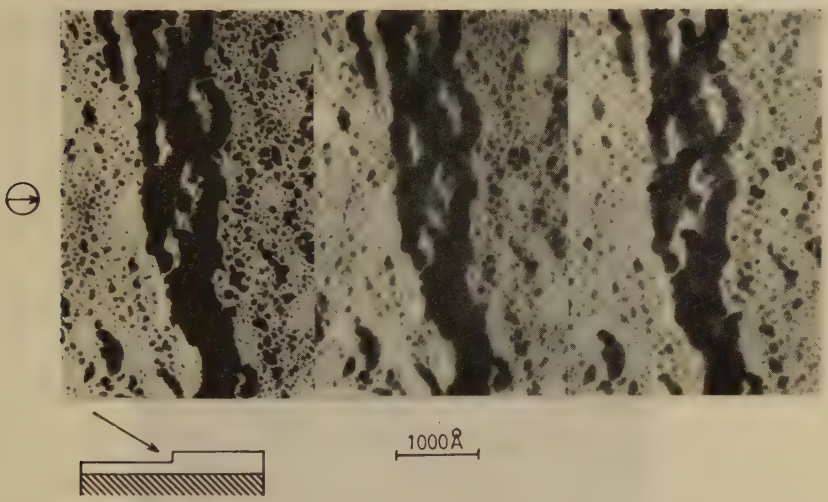



Abb. 14 a/b/c Schrägbedampfung von vier Schichtgrenzen mit Gold. Die Bilder b und c wurden 19, bzw. 153 Tage später als Bild a aufgenommen. Da die Dicke der Kontaminationsschicht zunimmt, wird der Kontrast schwächer.

Auf fast allen bisher gezeigten Bildern stören kreisförmige Krater in der Schichtoberfläche, die etwa die Tiefe einer monomolekularen Schicht haben, wie sich aus der Breite der ankondensierten Goldmenge abschätzen läßt. Da ohne genaue Kenntnis der Aufdampfrichtung nicht ohne weiteres entschieden werden kann, ob es sich um Erhöhungen oder Vertiefungen handelt, soll Bild 15 zum Beweis der "Kratertheorie" herangezogen werden. Hier ist zufällig ein Staubkörnchen in unmittelbare Nähe eines Kreuzungspunktes gelangt, und aus seinem Schatten kann die Aufdampfrichtung eindeutig festgelegt werden.

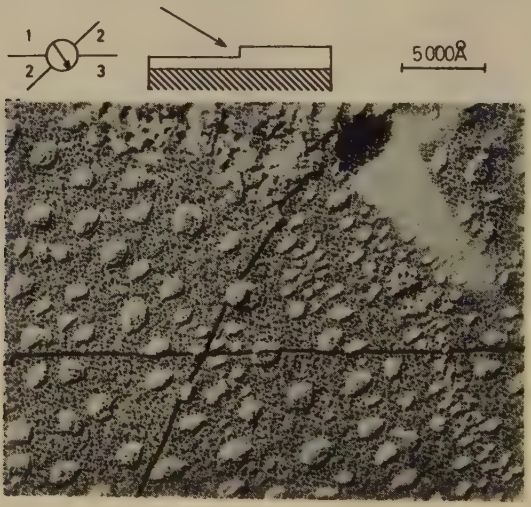
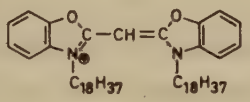


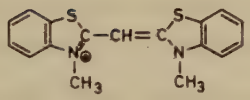

Bild 15

Schrägbedampfung der Kreuzung zweier Schichtgrenzen mit Gold. Aus der Lage des Schattens hinter dem Staubkörnchen im oberen Bildteil kann die Aufdampfrichtung eindeutig festgelegt werden. Die runden Fehlstellen müssen also tiefer liegen.

## 2.4 Untersuchung von Schichtfehlern mit Hilfe der Energiewanderung

Der Energieübergang vom Sensibilisatorfarbstoff S (N,N'-Distearyl-oxa-cyanin-jodid) zum Akzeptorfarbstoff A (N,N'-Distearyl-thia-cyanin-jodid) wurde von Tillmann (23) untersucht.

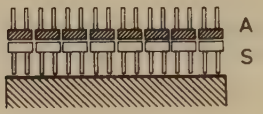
S =  $J^{\ominus}$

A =  $J^{\ominus}$

Das Absorptionsmaximum des Farbstoffs S liegt bei 365 nm, während das Fluoreszenzmaximum bei 426 nm liegt. Diese Angaben gelten für eine monomolekulare Schicht, wobei Farbstoff S mit Arachinsäure im Verhältnis 1:10 gemischt wurde. Die entsprechenden Werte für Farbstoff A in einer 1:20 Mischschicht liegen bei 410 nm/433 nm für die Absorption und 490 nm für die Fluoreszenz.

Zieht man zwei monomolekulare Schichten der Farbstoffe S und A übereinander, so daß die Chromophore einander zugewandt sind, so tritt praktisch vollständiger Energieübergang ein.

Abb. 16




Regt man Farbstoff S mit Licht der Wellenlänge 366 nm an, so gibt er seine Energie an Farbstoff A ab, und im Fluoreszenzspektrum erscheint nur das Maximum bei 490 nm. Bei diesem Aufbau ist es gleichgültig, ob Farbstoff S (Sensibilisator) als Unterlage und Farbstoff A (Akzeptor) darübergebracht wird oder umgekehrt. Solange beide Schichten gleichmäßig aufziehen hat die Vertauschung keinen Einfluß auf den Effekt (Tillmann,22).

Die im Abschnitt (2.3) betrachteten elektronenmikroskopischen Bilder zeigen, daß auf den Proben Löcher von etwa der Stärke einer monomolekularen Schicht auftreten. Auf den Bildern 8, 13 und 15 ist zu erkennen, daß die Zahl der Löcher durch Aufziehen weiterer Schichten nicht zunimmt. Die Löcher müssen also in der ersten Doppelschicht schon vorhanden sein. Die nächste Schicht paßt sich wie ein Teppich den Ungleichmäßigkeiten des Untergrundes an, ebenso die folgenden Schichten. Aus der Schattenlänge in den Löchern kann man wie auf Seite 19 beschrieben abschätzen, daß die Tiefe etwa 25 Å

beträgt, also der Dicke einer monomolekularen Schicht mit 26,4 Å entspricht. Nun liegt die Vermutung nahe, daß beim Aufziehen der ersten monomolekularen Schicht auf Formvar (Fo) Fehlstellen entstehen, bedingt durch die unterschiedliche hydrophil-hydrophobe Wechselwirkung zwischen Substrat und monomolekularer Schicht. Man kann beobachten, daß sich auf Glas befindliche Formvarfilme je nach Alterung erst hydrophil, später hydrophob verhalten. Daher zieht auf lange gelagerte Proben sofort beim Eintauchen durch einen gespreiteten Arachidatfilm eine Schicht auf, während beim Eintauchen frisch mit Formvar versehener Objektträger der Meniskus in raschem Wechsel auf- und absteigt. Es sieht so aus, als hafte die monomolekulare Schicht kurz, sodann senkt sich der Meniskus beim weiteren Tauchen, schnellt aber wieder empor, sobald die Wasseroberfläche geringfügig unterschritten wird. Nimmt man an, daß die erste Schicht nur an hydrophoben Stellen aufzieht, so müßte die zweite monomolekulare Schicht vollständig auf die nunmehr gänzlich hydrophile Oberfläche beim Austauchen aufziehen. Um den Bruchteil p an hydrophober Formvaroberfläche zu ermitteln, wurden Bestimmungen des Verhältnisses von verbrauchter Filmfläche beim ersten Eintauchen zu der beim Austauchen verbrauchten Fläche durchgeführt und ergaben den Wert p = 0,8. Aus den elektronenmikroskopischen Bildern (z.B. Bild 8, 13 oder 15) ergeben sich ungefähr dieselben p-Werte.

Im folgenden wird ein weiteres Verfahren, die Methode der Energiewanderung beschrieben, wodurch der schlüssigste Beweis erbracht werden kann, daß die Fehlstellen schon in der ersten Schicht vorhanden sind. Vorausgeschickt werden muß noch, daß durch elektronenmikroskopische Beobachtungen schrägbedampfter unbeschichteter Formvarfolien ausgeschlossen werden kann, daß die Unebenheiten auf der Formvaroberfläche schon vorhanden sind.

Wie oben beschrieben, zieht man beim Ein- und Austauchen zwei verschiedene Farbstoffe (Sensibilisator S und Akzeptor A) auf.

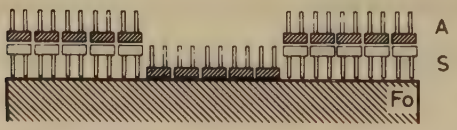



Abb. 17

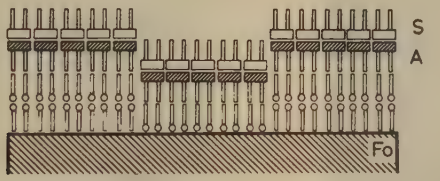
Wird nach der Anordnung von Abb. 17 zuerst Sensibilisator S und darüber Akzeptor A aufgezogen, so erwartet man bei Anregung mit Licht von 366 nm wegen der Energiewanderung nur das Fluoreszenzspektrum von A, denn S wird vollständig von A bedeckt. Das ist tatsächlich der Fall, wie auf Bild 20 zu sehen ist.

Vertauscht man aber Sensibilisator und Akzeptor (Abb.18), dann steht S an den Fehlstellen kein Akzeptor zur Verfügung, so daß seine Fluoreszenz im Spektrum ebenfalls erscheinen muß, was tatsächlich gelingt, wie Bild 21 zeigt.

Abb.18

Versieht man Formvar vor Aufbringen der beiden Farbstoffe mit zwei Schichten Arachidat (Abb.19), so ist anzunehmen, daß beide Farbstoffschichten gleichmäßig aufziehen.

Abb.19




Man erwartet also nur das Spektrum von A. Die Bestätigung gibt Bild 22. Da somit erwiesen ist, daß die Löcher durch Wechselwirkung zwischen Formvar und erster monomolekularer Schicht entstehen, wurde nach einer Folie gesucht, die lochfreies Aufziehen ermöglicht. Hier zeigt Polystyrol (PS) eindeutig bessere Eigenschaften. Auf Bild 23 und 24 (Schichtaufbau gemäß Abb.18, bzw. 19) sind solche Löcher nicht mehr zu sehen, ebenso wird erwartungsgemäß auch nur die Fluoreszenz von A gefunden.

Bild 20a

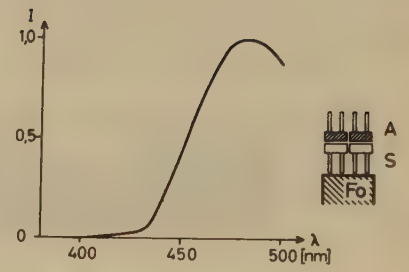



Abb. 20b

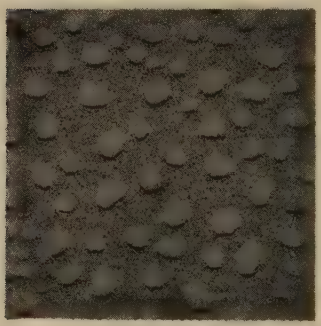


Bild 21a

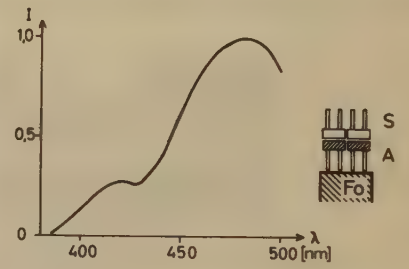



Abb. 21b

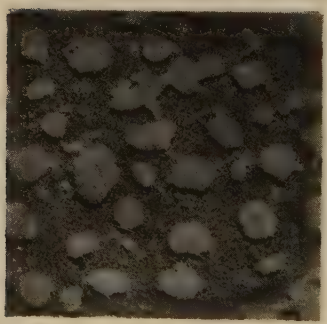


Bild 22a

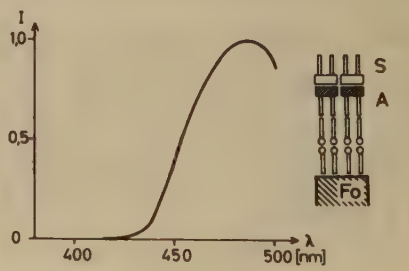



Abb. 22b

Bei Abb.20a/b bis 24a/b stammen Spektrum (b) und elektronenmikroskopisches Bild (a) jeweils von derselben Probe. Nach Aufbringen des Schichtsystems wurde erst das Spektrum gemessen, anschließend erfolgte Schrägbedampfung mit Gold und die Präparation, wie auf S.11 beschrieben. Auf den Spektren ist die Fluoreszenzintensität I, normiert auf $I_{max} = 1$, in Abhängigkeit von der Wellenlänge $\lambda$ angegeben.

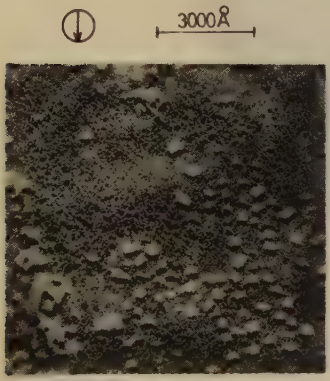



Bild 23a

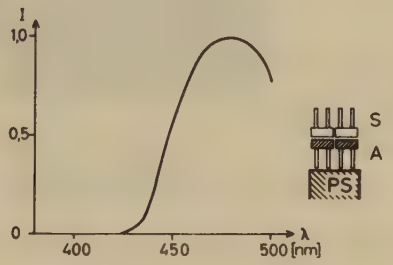



Abb.23b

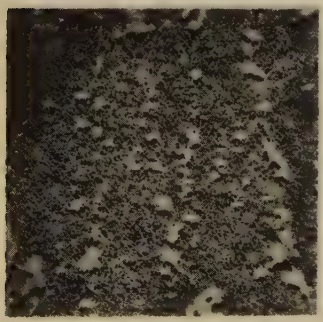


Bild 24a

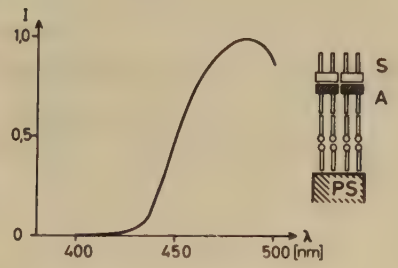



Abb.

Bei Verwendung von Polystyrol als Trägerfolie erhält man bessere Bilder von Kreuzungspunkten, wie Bild 25 und 26 zeigen.

Bild 25

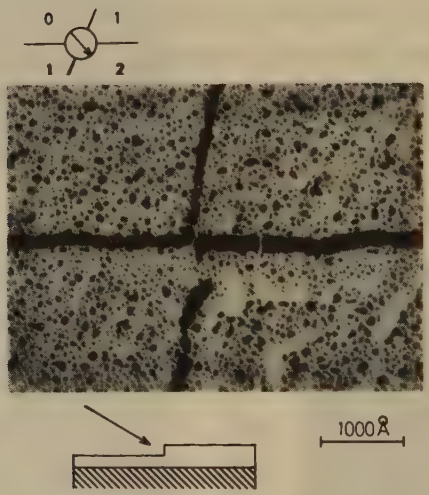



Bild 25 und 26 Schrägbedampfung der Kreuzung zweier Schichtgrenzen mit Gold. Da Polystyrolfolie als Trägermaterial verwendet wurde, treten keine entsprechenden Schichtfehler wie bei Formvar auf.

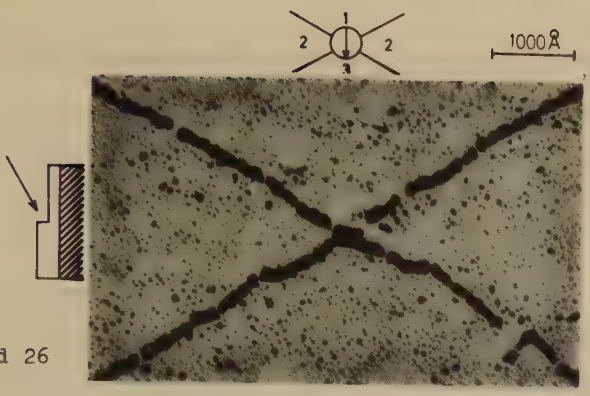



Bild 26

## 2.5 Veränderung der Schichten im Elektronenstrahl

Nachdem durch die in Abschnitt 2.3 und 2.4 beschriebenen Versuche gezeigt werden konnte, daß Höhenunterschiede von rund 50 Å und sogar von 25 Å (Löcher in der ersten Schicht) nach Schrägbedampfung mit Gold im Elektronenmikroskop gut erkennbar sind, wurden monomolekulare Schichten durch Elektronenbeschuß zerstört und in gleicher Weise kontrastiert. Aus Untersuchungen von Speidel (13) und Hanszen (14) ist bekannt, daß durch elektronenoptische Mikroschreiber Informationen in dünne Kunststoffolien eingebracht werden können.

Für die im folgenden beschriebenen Versuche wurde eine einfache Bestrahlungsapparatur konstruiert, welche in die Aufdampfanlage A1 der Firma Pfeiffer eingebaut worden ist.

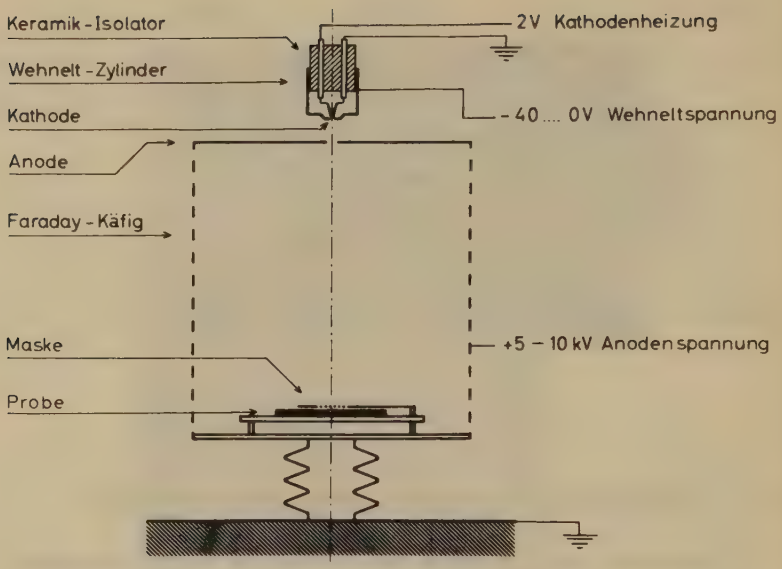



Abb. 27 Anordnung der Elektronenbestrahlungs-Apparatur

Als Elektronenquelle dient ein haarnadelförmig gebogener Tantaldraht von 0,3 mm Durchmesser, umgeben von einem Wehneltzylinder mit einem Loch von 2 mm Durchmesser. In 1 cm Abstand befindet sich die Anode mit einer 4 mm Bohrung und 10 cm tiefer die Probenhalterung, welche durch zylinderförmiges Drahtgewebe mit dem Anodenblech verbunden ist, so daß ein Faraday-Käfig entsteht. Versuche, bei denen allein die Probe auf Anodenpotential gehalten war, ließen wegen Störung durch Sekundärelektronen keine scharfe Beschattung der Schichten durch eine kurz darüber angebrachte Maske zu.

Bei diesem Aufbau werden Anode und Probe gegenüber der geerdeten Kathode auf positives Potential gebracht, wodurch im Vakuum der Probenwechsel erschwert, und am besten hierzu belüftet wird. Bei Elektronenmikroskopen sind Anode, Linsen, Blenden, Objekt und Leuchtschirm geerdet und dafür an der Kathode negative Hochspannung angelegt. Dabei ist aber die Stromversorgung schwieriger, denn die gegenüber Kathodenpotential geringen Spannungen für Heizung und Wehneltzylinder müssen, da sie gegenüber der geerdeten Anlage praktisch die gleiche Potentialdifferenz besitzen, über besondere Isolatoren zugefügt werden. Bei unserer Anordnung ist nur eine Hochspannungsdurchführung erforderlich für die Anodenspeisung, während Heizung- und Wehneltspannung durch kleine Glasdurchführungen in die Vakuum-Anlage übertragen werden. Die gemeinsame Rückführung erfolgt über die geerdete Apparatur. Läßt man Elektronenstrahlen auf Arachidatschichten einwirken, ist zu erwarten, daß durch Zersetzung der Kohlenwasserstoffketten ein Masseverlust und somit eine Dickenänderung eintritt. Es wurde untersucht, ob auf diese Weise Muster in Schichten eingebracht und elektronenmikroskopisch beobachtet werden können. Als Maske beim Bestrahlen wurde ein Kupferobjektträgernetz (Veco, Nr.200, Abmessungen s.S.6) mit quadratischer Lochung verwendet. Zur Beobachtung wurde die Probe auf einen Gitterobjektträger (Veco, Nr.250) präpariert, so daß wegen des unterschiedlichen Stichmaßes die Abdeckung des Musters durch Stege vom Trägernetz unmöglich ist.

Abb.28 zeigt die zusammengefügten Fotos der vier Ecken einer Lochung. Wegen der hohen Vergrößerung (16 000 fach) erscheinen sie als Rundungen, denn die als Maske verwendeten geätzten Netze besitzen keine sauberen Kanten.
(Bei der angegebenen Vergrößerung beträgt die lichte Weite 16 000 • 85 µ = 1,36 m). Hier sollte lediglich gezeigt werden, daß mit Elektronenstrahlen ein Muster in Arachidatschichten gebracht werden kann.

Die der Abb.28 zugrunde liegende Probe wurde erhalten, indem man einen mit Formvar befilmten Glasobjektträger mit 4 Doppelschichten Arachidat versah und anschließend durch die beschriebene Maske 10 sec bei 7000 Volt im Vakuum von $5 \cdot 10^{-5}$ Torr bestrahlte. Danach erfolgte Schrägbedampfung mit Gold ($\operatorname{tg} \gamma = 1/20$) und die Präparation nach Abschnitt 2.1. Auf den Bildern erkennt man, daß die mit Elektronen beschossene Fläche tiefer als die abgedeckte liegen muß (Aufdampfrichtung von oben links nach unten rechts).

Abb.28a zeigt deutlich die Beschattung, auf Abb.28b erkennt man gut den Übergang zu starker Abscheidung, wie sie auf Abb.28d zu beobachten ist. Die aus der Schattenlänge (Abb.28a) berechenbare Höhendifferenz beträgt rund 60 Å und entspricht bei einer Stärke von 8 • 26,4 Å ≈ 211 Å der 4 Doppelschichten einer Schrumpfung um 30 %. Bei gleicher Bestrahlungsintensität konnte auf unbeschichteter Formvarfolie keine zur Erkennung nach Schrägbedampfung ausreichende Veränderung festgestellt werden, so daß der Effekt eindeutig durch Arachidatfilme bewirkt wird.

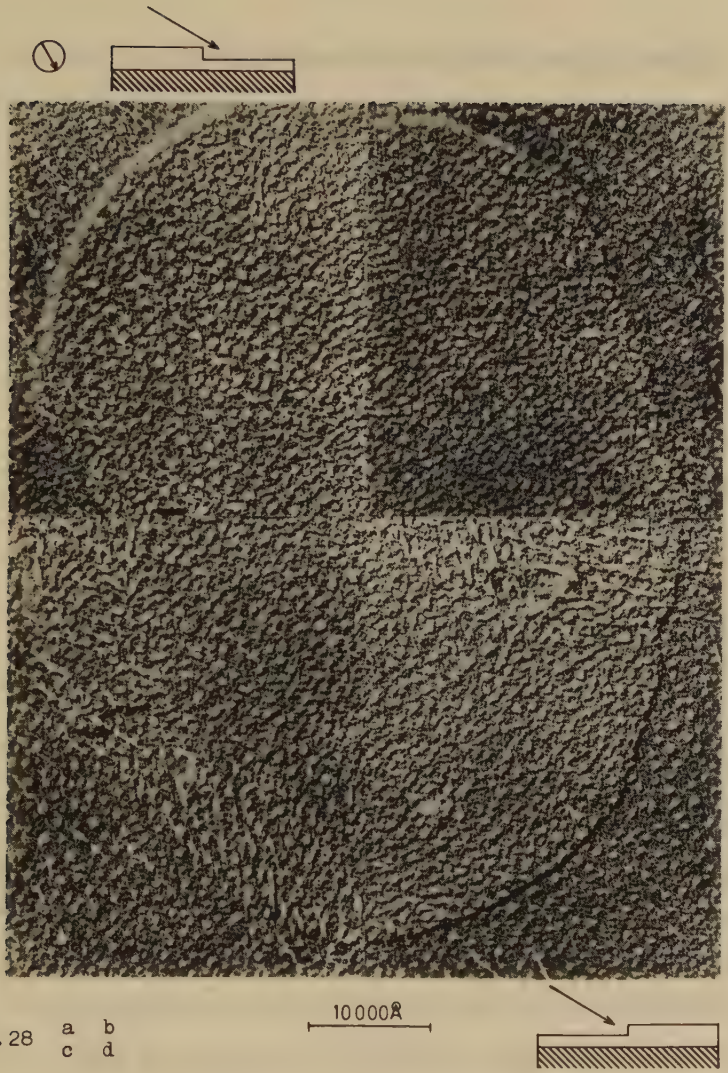



Abb. 28 a b c d

Vier Doppelschichten Arachidat nach Elektronenbestrahlung durch ein Netz. Es sind die Ecken abgebildet. Die Kontrastierung erfolgte durch Schrägbedampfen mit Gold.

## 2.6 Senkrechtes Bedampfen mit Ausnutzung von Haftunterschieden

Das mit Elektronenstrahlen eingebrachte Muster kann nicht nur durch Schrägbedampfen für elektronenmikroskopische Beobachtungen fixiert werden, sondern auch durch senkrechtes Aufdampfen eines geeigneten Materials, z.B. Cd S , das auf unterschiedlich vorbehandelten Bereichen der Probe verschieden stark aufdampft. Die Grundlage dieses Verfahrens bilden Änderungen des Kondensations-Koeffizienten an der Substratoberfläche.

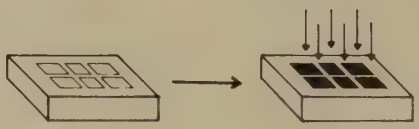


Abb. 29

Es konnte an teilweise mit monomolekularen Schichten versehenen Glasobjektträgern festgestellt werden, daß Cd S beim Bedampfen nicht in den beschichteten Bereichen abgeschieden wird, gut dagegen auf der freien Glasoberfläche. Ein Einfluß der Schichtoberfläche konnte nicht gefunden werden, denn gleichgültig, ob die hydrophilen Gruppen oder die Kohlenwasserstoffketten außen angeordnet sind, findet keine Kondensation von Cd S statt. Werden die Schichten aber im Elektronenstrahl zerstört, so scheidet sich Cd S ab.

Bild 30 zeigt die Ecke eines Netzchens, wobei auf $Al/Al_2O_3$ zwei Arachidatschichten aufgezogen wurden, die anschließend 10 sec bei 7000 V durch ein Objektträgernetz (Veco, Nr.200) bestrahlt und danach mit Cd S bedampft wurden. Gleichzeitig zeigt das Bild die Nachteile der Präparation auf $Al_2O_3$, nämlich $HgCl_2$-Kristalle und Risse.

Bild 30 Cd S - Senkrechtbedampfung einer durch ein Netz mit Elektronen bestrahlten Probe von einer Arachidatdoppelschicht auf $Al_2O_3$-Folie

## 2.7 Abätzen dünner Metall-Aufdampfschichten

Zieht man auf dünne Metallschichten einen Film von monomolekularen Schichten, so sollte das Metall an bedeckten Stellen geschützt sein und sich daher dort auch chemisch oder elektrolytisch schwerer auflösen lassen. Beispielsweise wäre denkbar, daß in dieser Weise eine Kupfer-Aufdampfschicht durch $Fe^{3+}$ - Ionen selektiv abgelöst werden könnte, analog zur Herstellung gedruckter elektronischer Schaltungen nach Abdecken von kupferkaschierten Pertinaxplatten mit Photolacken. Die Anwendung bei monomolekularen Schichten war leider nicht möglich, denn durch die saure $FeCl_3$ -Lösung werden Arachidatfilme zerstört. Da $Fe(OH)_3$ schon ab pH $\approx$ 2 (Mahr, 24) ausfällt, kann man nicht im neutralen Bereich arbeiten. Versetzt man $FeCl_3$ mit Kalium-Natrium-Tartrat (Seignette-Salz), so bleibt beim Neutralisieren der Lösung die Fällung aus, und Arachidatschichten werden nicht angegriffen, aber die Konzentration an nicht komplexgebundenen $Fe^{3+}$ - Ionen ist so klein, daß Kupfer nicht mehr gelöst wird.

Gegen schwache Alkalien sind Arachidatschichten noch ausreichend beständig, besser aber noch reine Schichten von Farbstoff A. Daher konnten Gold-, bzw. Silber-Aufdampfschichten erfolgreich durch Cyanid-Laugerei gelöst werden.

Abb. 31

Auf mit Formvarfolien versehene Gläschen wurde Metall (Gold, bzw. Silber) dünn aufgedampft ($T_{439}$ = 80 %). Anschließend wurde längs und quer je eine Doppelschicht reinen Farbstoffs A (s.S.25) aufgezogen, so daß ein Winkel entstand.

Hierauf wurden die Gläschen 5 Min. in $10^{-2}$ m Na CN - Lösung getaucht, wobei Luft durch die Flüssigkeit perlte, um Sättigung mit Sauerstoff zu erreichen. Mit dem Auge ist sehr bald die Aufhellung der nicht von Schichten bedeckten Fläche wahrzunehmen. Beobachtet man eine Probe, die mit dem Auge betrachtet starke Absorptionsunterschiede aufweist, im Elektronenmikroskop, so ist es oft schwer, hiermit überhaupt die Grenze zu finden. Erst nach längerem Ätzen (etwa 5 Min.) sind die Schichtgrenzen auch elektronenmikroskopisch gut zu erkennen.

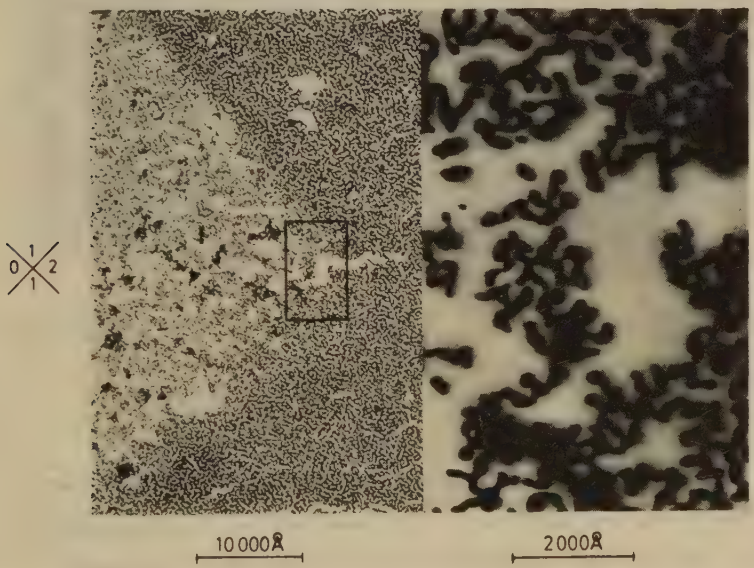



Bild 32a/b

Abätzen einer teilweise durch Farbstoffschichten abgedeckten dünnen Gold-Aufdampfschicht in Na CN - Lösung

Mit Silber als Aufdampfschicht kommt man zu analogen Resultaten, wie die Bilder 33a und 33b zeigen. Nur bei niedrigeren Vergrößerungen bis etwa 15 000 fach sind die Grenzen gut zu erkennen. Bei 80 000 fach ist das nicht mehr der Fall, da der Abstand der Metallpartikel einige hundert Å beträgt.

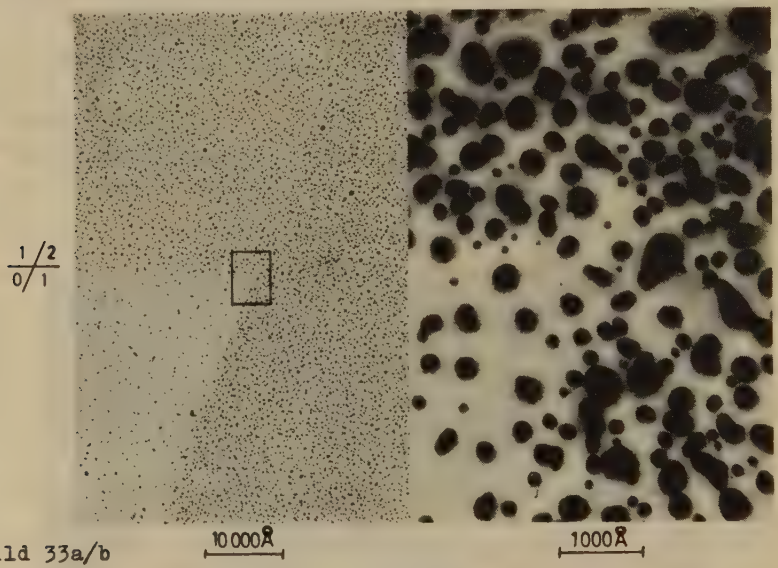



Bild 33a/b

Abätzen einer teilweise durch Farbstoffschichten abgedeckten dünnen Silber-Aufdampfschicht in Na CN - Lösung

Nach Untersuchungen von Bachmann und Hilbrand (25) tritt vor allem in Gegenwart von Wasserdampf eine Vergrößerung des Korns bei gleichzeitiger Abnahme der Teilchenzahl ein. Interessant ist der Vergleich der Bachmann'schen Aufnahmen mit den hier abgebildeten. In allen Fällen stellt man fest, daß Silber zur Abscheidung in "Kugeln" neigt, während Gold "raupenförmig" aufdampft. Man kann also einen Einfluß der Unterlage ausschließen, da Bachmann Si O -Substrat benutzte.

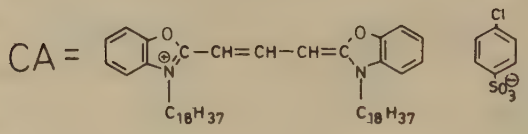
Auch beim Aufdampfen von Gold auf eine (111) Silberoberfläche werden "Raupen" beobachtet (Bassett u.a.,26).

Um die vorstehend beschriebenen Schwierigkeiten beim Abätzen dünner Metallschichten durch Chemikalien zu umgehen, wurde versucht, Silber elektrolytisch abzulösen. Die Gegenelektrode (Kathode) bestand gleichfalls aus Silber. Elektrolysiert wurde bei einer Spannung von 20 - 30 mV in $10^{-2}$ m wässriger $AgNO_3$ - Lösung. Bei der Elektrolyse der Proben (Aufbau nach Abb.31) kann man an der zunehmenden Durchsichtigkeit der Aufdampfschicht feststellen, daß auch an den durch Arachidatschichten abgedeckten Flächen ein merklicher Abtransport von $Ag^+$ - Ionen stattfindet. Die monomolekularen Schichten werden dabei nicht zerstört, was dadurch nachgewiesen wurde, daß monomolekulare Farbstoffschichten durch die Elektrolyse nicht entfernt werden. Da die Isolation durch eine Arachidatdoppelschicht nicht genügt, wurden mehrere Doppelschichten aufgebracht; erst 10 Doppelschichten erhöhen den Widerstand um den Faktor 2 gegenüber einer. Diese Beobachtungen stimmen mit den Messungen von H. Schreiber (27) überein. Da es praktisch unmöglich ist, die Grenzen von 10 Doppelschichten auf eine Linie zu legen, ist es mit diesem Verfahren nicht möglich, elektronenmikroskopisch scharfe Grenzen zu erhalten. Ein weiterer Nachteil ist, daß meistens an einer Stelle zwischen Anschluß und Elektrode völlige Oxydation der Silberschicht erfolgt, und dadurch der dahinterliegende Teil stromlos wird.

## 3 Chemische Reaktionen monomolekularer Schichten

### 3.1 Anodische Oxydation von Aluminium nach Bedeckung der Oberfläche mit monomolekularen Schichten

Um die Beständigkeit von monomolekularen Schichten gegen durchwandernde Ionen zu überprüfen, wurde auf Aluminium ein Schichtsystem nach Abb.34 aufgezogen. Der Akzeptorfarbstoff CA (N,N'-Distearyl-oxa-carbo-cyanin-p-Chlorsulfonat)




wurde in drei verschiedenen Abständen vom Sensibilisator S angebracht, und nach anodischer Oxydation der Aluminiumunterlage wurde die Fluoreszenz beobachtet. Wenn der jeweilige Abstand der Farbstoffschichten nicht verändert wird, so erwartet man die normalen Fluoreszenzfarben. Werden aber die Schichten durch die Vorgänge bei der anodischen Oxydation in ihrer gegenseitigen Lage verschoben, so wird die Fluoreszenzfarbe verändert.

Auf einen frisch mit Al bedampften Objektträger ($T_{472}$=10%) wurden 5 Schichten Arachidat aufgezogen, darüber beim Eintauchen eine Lage des Akzeptorfarbstoffs CA in Mischung 1 : 20 mit Arachinsäure. Nach Wechseln des gespreiteten Filmes erfolgte durch teilweises Austauchen die Aufbringung von

Stufen mit 2, bzw. 4 Arachidatschichten, dann nach abermaligem Filmwechsel folgte beim Austauchen eine Lage des Sensibilisators S 1 : 20 mit Arachinsäure gemischt. Als Deckschicht folgten noch zwei Schichten Arachidat.

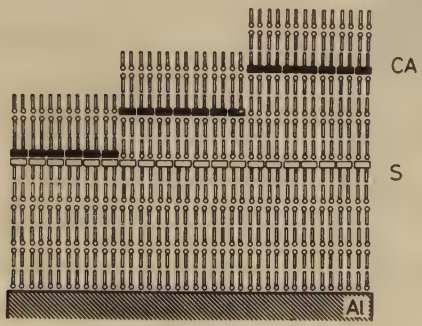



Abb.34

Durch dieses Schichtsystem wurde die Aluminiumgrundlage im 3 %igen Diammoniumhydrogencitrat-Puffer mit Pt-Elektrode bei langsam bis auf 18 V steigender Spannung eloxiert. In der Durchsicht erkennt man sofort den oxydierten Bereich an seiner helleren Tönung, während nach Anregung mit Licht von 366 nm Wellenlänge an den Fluoreszenzfarben deutlich wird, daß das Energiewanderungssystem nicht durcheinandergebracht wurde.

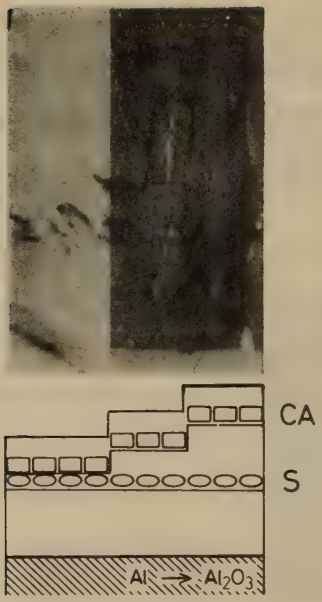


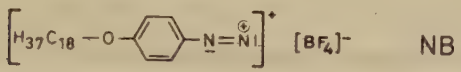

Abb.35

Im linken Drittel von Abb.35 - S und CA sind in direktem Kontakt - erscheint nur die gelbgrüne Fluoreszenz von CA. In der Mitte - S und CA sind durch eine Doppelschicht Arachidat getrennt - fluoresziert CA schwächer, gleichzeitig aber auch S, so daß eine grünliche Mischfarbe auftritt. Rechts - zwischen S und CA befinden sich zwei Arachidat-Doppelschichten - fluoresziert praktisch nur S intensiv blau. Leider sind auf dem schwarz-weiß Foto die Unterschiede zwischen den beiden letztgenannten Abschnitten kaum zu erkennen. Unten im Bild befindet sich der schmale nicht oxydierte Streifen, der wegen Spiegelung des Fluoreszenzlichtes heller hervortritt. Auf dem größten Teil der Probe wurde $Al_2O_3$ gebildet, wodurch die Transmission erhöht und das Reflexionsvermögen vermindert wird. Die Fluoreszenzfarben sind oben und unten gleich !

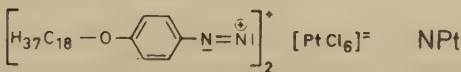
Hierdurch ist bestätigt, daß trotz Ionenwanderung durch monomolekulare Schichten die Anordnung nicht beschädigt wird, denn das Farbstoffsystem würde Verwerfungen empfindlich anzeigen durch Änderung in der Fluoreszenzfarbe.

## 3.2 Kupplung von p-n-Octadecyloxy-benzoldiazoniumsalz mit Oxin

Im Bestreben, Änderungen an einer monomolekularen Schicht elektronenmikroskopisch sichtbar zu machen, wurde das p-n-Octadecyloxy-benzoldiazonium-tetrafluoborat (NB), bzw. -hexachloroplatinat (NPt) untersucht.




NB




NPt

Das Diazoniumsalz kann in Mischung mit Arachinsäure (Ar) gespreitet werden, wobei optimales Aufziehvermögen erreicht wird, wenn das Verhältnis von Diazoniumionen zu Arachinsäuremolekülen 2 : 1 beträgt, also molare Mischungen von NB : Ar = 2 : 1 und NPt : Ar = 1 : 1 vorliegen (Wiegand,28). Durch Bestrahlen mit UV-Licht wird das Molekül unter Stickstoffabspaltung und Bildung von p-Fluor-, bzw. p-Chlorphenyl-n-stearyläther zersetzt (Bretschneider,29).

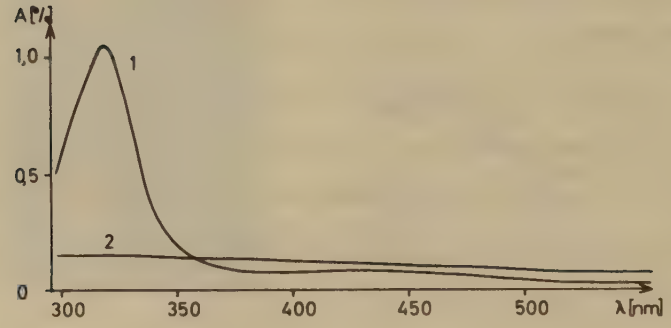
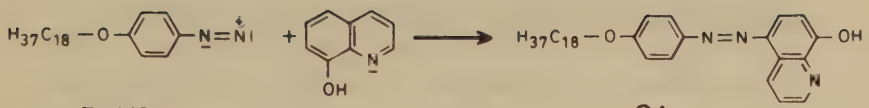



Abb.36 1) Absorptionsspektrum eines beidseitig mit je 5 Schichten NB versehenen Quarzplättchens

2) Die gleiche Probe nach Bestrahlung

Das Absorptionsmaximum des Fluoborats liegt bei 318 nm, daß des Hexachloroplatinats bei 323 nm. Beim Belichten einer mit NPt beschichteten Probe durch ein Netz wird dieses Muster abgebildet. An den belichteten Stellen entsteht $PtCl_4$, das durch Eintauchen in Wasser herausgelöst werden kann, während an den abgedeckten Flächen $PtCl_6^{--}$ verbleibt. Es zeigt sich aber, daß der so erzielbare Unterschied zu gering ist, um ausreichenden Kontrast im Elektronenmikroskop zu ergeben. Durch Eintauchen der Probe in acetatgepufferte, wässrige Lösung von 8-Hydroxychinolin (Oxin) ($2 \cdot 10^{-4}$ m Oxin, $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ m Na-Acetat) wird durch Kupplung der entsprechende Azofarbstoff OA gebildet, welcher im Energiewanderungssystem mit Farbstoff S als Akzeptor fungieren kann.



NB, NPt OA

Die Bildung des Azofarbstoffs kann spektroskopisch nachgewiesen werden (Siehe Abb.39 auf S.54).

Während das Diazoniumsalz eine Absorptionsbande bei 318, bzw. 323 nm hat, zeigt der Azofarbstoff ein Maximum bei 415 nm. Da das Diazoniumsalz durch kurzes Bestrahlen mit Licht von 318 nm Wellenlänge leicht zersetzt werden kann und somit an diesen Stellen nicht mehr kupplungsfähig ist, hat man die Möglichkeit, ein Farbstoffmuster herzustellen. Wie unten gezeigt wird, ist die Quantenausbeute $\eta$ der Zersetzungsreaktion $\eta = 1$. Da die Absorption einer einzelnen monomolekularen Schicht OA zu gering ist, um mit dem Auge wahrgenommen zu werden, wird über den Azofarbstoff eine Schicht des Sensibilisators S aufgezogen. Die Fluoreszenz dieses Farbstoffs wird durch Energiewanderung zu OA nur an den Stellen gelöscht, wo das Diazoniumsalz nicht durch Belichten zerstört wurde, OA also vorhanden ist. Dort wo sich kein Azofarbstoff bilden konnte, leuchtet S mit voller Intensität. Wird durch Arachinsäure-Zwischenschichten der Abstand von OA zu S vergrößert, so tritt wegen der geringen Desaktivierung durch Energiewanderung eine stärkere Fluoreszenz des Cyaninfarbstoffs ein.

## 3.3 Bestimmung der Quantenausbeute beim Bestranlen von p-n-Octadecyloxy-benzoldiazonium-tetrafluoborat

Zur Messung der Quantenausbeute wurde eine monomolekulare Schicht des Diazoniumsalzes NB mit UV-Licht von 320 nm Wellenlänge bestrahlt, anschließend mit Oxin gekuppelt und eine Doppelschicht des Sensibilisators S darübergezogen. Die Fluoreszenzintensität von S diente als Kriterium für die Zerstörung von NB.

Das Licht einer Xenonhochdrucklampe (Osram XBO 450 Watt) wurde in einem Monochromator (Leitz, Typ 35 - 32.01) spektral zerlegt. Die Probe wurde direkt hinter dem Austrittsspalt angeordnet und auf dem gleichen Glasplättchen Abschnitte von ca. 1 $cm^2$ Fläche verschieden lange bestrahlt. Bei 320 nm (Halbwertsbreite der Bande 30 nm) betrug die Stranlungsintensität 3,5 Watt/$m^2$. Die Messung der Intensität erfolgte mit einer Thermosäule (Kipp & Zonen Compensated thermopile CA 1 und Keithley 149 - milli - microvoltmeter). Die Belichtungszeiten betrugen 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512 und 300, 600, sowie 1 200 Sekunden.

Auf den 512 Sek. und länger belichteten Flächen fluoreszierte der Sensibilisator mit maximaler Intensität, etwas schwächer auf den 300 und 256 Sek. belichteten, während die 64 Sek. und kürzer bestranlten Abschnitte praktisch dunkel waren. Man kann also annehmen, daß die Belichtungszeit von rund 500 Sek. zur völligen Zerstörung genügt.
Die Energie berechnet sich zu

$$500\ s \cdot 3{,}5\ W m^{-2} \cdot 10^{-4}\ m^2 cm^{-2} \cdot 10^{7}\ erg\ W^{-1} s^{-1} = 1{,}75\ 10^{6}\ erg\ cm^{-2}$$

Die Absorption einer monomolekularen Schicht von Diazoniumsalz NB mit Arachinsäure im Mischungsverhältnis 2 : 1 beträgt 0,11 % (siehe Abb.36), also beträgt die absorbierte Energie

$$1{,}75 \cdot 10^{6} \cdot 1{,}1 \cdot 10^{-3} \ \text{erg cm}^{-2} = 19{,}2 \cdot 10^{-2} \ \text{erg cm}^{-2}$$

Die Energie eines Lichtquants bei 320 nm beträgt

$$E = h\,\frac{c}{\lambda} = \frac{6{,}6 \cdot 10^{-27} \ \text{erg s} \cdot 3 \cdot 10^{10} \ \text{cm s}^{-1}}{320 \cdot 10^{-7} \ \text{cm}} = 6{,}2 \cdot 10^{-12} \ \text{erg}$$

Die Zahl der absorbierten Quanten berechnet sich zu

$$\frac{19{,}2 \cdot 10^{-2} \ \text{erg cm}^{-2}}{6{,}2 \cdot 10^{-12} \ \text{erg}} = 3{,}1 \cdot 10^{14} \ \text{Quanten pro cm}^{2}$$

Die Zahl der Moleküle pro $cm^2$ berechnet sich aus dem Flächenbedarf. Arachinsäure und NB nehmen rund 20 $Å^2$ pro Molekül ein. Da NB : Ar = 2 : 1 aufgezogen wurde, stehen jedem NB-Molekül im Mittel 30 $Å^2$ zur Verfügung, pro $cm^2$ sind also

$$\frac{10^{16} \ Å^2}{30 \ Å^2} = 3{,}3 \cdot 10^{14} \ \text{Moleküle NB vorhanden}$$

Die Quantenausbeute beträgt

$$\eta = \frac{\text{Zahl d. Moleküle}}{\text{Zahl d. absorbierten Quanten}} = \frac{3{,}3 \ 10^{14}}{3{,}1 \ 10^{14}} \approx 1$$

## 3.4 Diffusion von Oxin durch Arachidatschichten

Für die Kupplung des Diazoniumsalzes mit Oxin ist es praktisch gleichgültig, ob die Reaktion an der Oberfläche stattfindet, oder ob schon Schichten darübergezogen wurden. Daraus folgt, daß Oxin ohne diese Deckschichten zu zerstören hindurchdiffundieren kann. Dagegen behält, wie im folgenden gezeigt wird, der fertige Azofarbstoff seine Lage im Schichtsystem bei. Der Nachweis wurde durch unterschiedliche Behandlung zweier Glasplättchen erbracht, die Bild 38 im Fluoreszenzlicht zeigt.

Die Proben wurden folgendermaßen hergestellt:

Vorbehandlung: Aufziehen von 4 Arachidatschichten auf silanierte Objektträger, darüber beim Eintauchen eine Schicht Diazoniumsalz NPt und beim Herausziehen eine Lage Arachidat.

Weitere Schritte:

| Glas A | Glas B |
|---|---|
| 1) Bestrahlen der linken Hälfte | 1) Aufziehen von einer, bzw. zwei Doppelschichten Ar |
| 2) Kupplung mit Oxin | 2) Bestrahlen der rechten Hälfte |
| 3) Aufziehen von einer, bzw. zwei Doppelschichten Ar | 3) Kuppeln mit Oxin |

Danach Aufziehen einer Doppelschicht Sensibilisator S in Mischung 1 : 40 mit Arachinsäure.

Dadurch erhält man in beiden Fällen die in Abb.37 gezeigte Anordnung der Schichten.

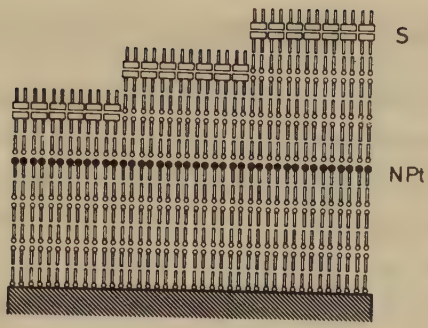



Abb. 37

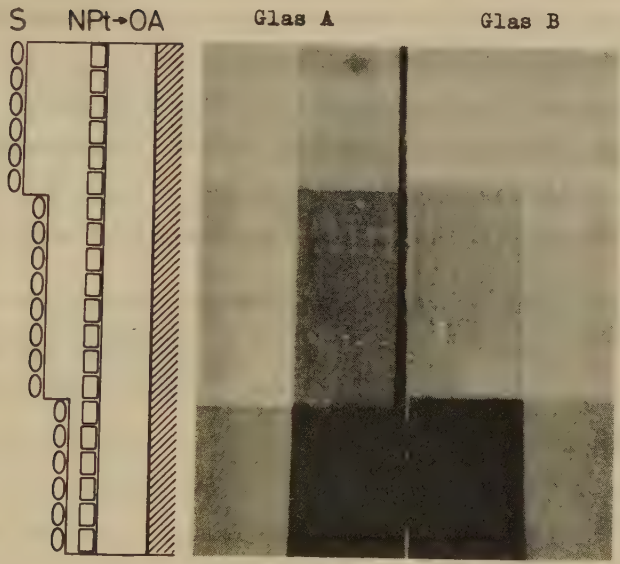


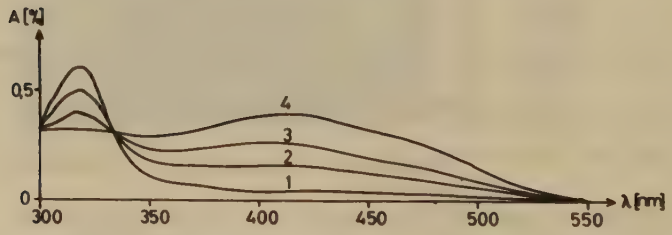

Abb. 38 bestrahlt unbestrahlt bestrahlt

Bild 38 zeigt, daß zwischen Glas A und B praktisch kein Unterschied besteht. Die geringe Helligkeitsdifferenz ist dadurch zu erklären, daß bei der Aufnahme schräg beleuchtet wurde, und Glas B etwas näher an der Lichtquelle stand.

## 3.5 Kupplung von Diazoniumsalz mit Oxin aus der Gasphase

Nachdem gezeigt werden konnte, daß Oxin beim Eintauchen einer mit Diazoniumsalz NPt, bzw. NB versehenen Probe in wässrige Oxin-Acetat-Lösung durch monomolekulare Schichten hindurchdiffundieren kann, wurde untersucht, ob die Kupplung auch erfolgt, wenn man das Glasplättchen in einen Behälter bringt, dessen Atmosphäre mit Oxindampf gesättigt ist. Hierzu genügt es, auf den Boden einer verschließbaren Flasche einige Oxinkristalle zu geben. Bei Zimmertemperatur ist der Dampfdruck groß genug, um die Kupplung des Diazoniumsalzes zu ermöglichen ! Bei diesem Verfahren ist etwa die 60 fache Zeit gegenüber der Methode des Eintauchens in Oxin-Acetat-Lösung erforderlich, aber die mitunter eintretende Ablösung von Schichten in Oxinlösung wird vermieden.

Abb.39 Absorptionsspektren eines beiderseits mit drei Schichten NB : Ar = 2 : 1 versehenen Quarzplättchens nach verschiedenen Verweilzeiten in Oxindampf




1) 0 Min. (Diazoniumsalz NB)

2) 1 Min.

3) 6 Min.

4) 106 Min. (Azofarbstoff OA)

Die Bande des Diazoniumsalzes NB bei 318 nm nimmt ab, während durch Bildung des Azofarbstoffs OA die Absorption im langwelligen Bereich mit dem Maximum bei 415 nm zunimmt. Der isosbestische Punkt liegt bei 333 nm.

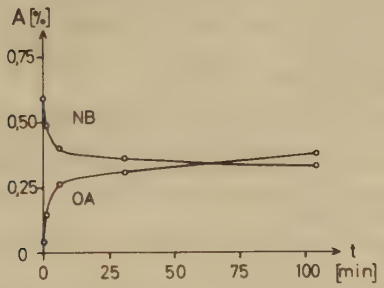


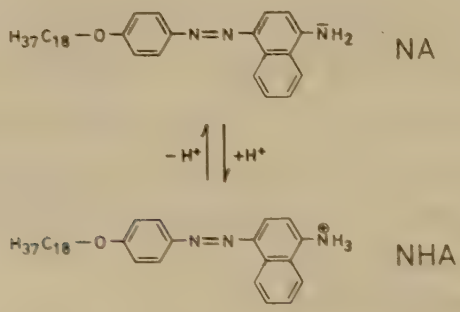

Abb.40 Höhe der Maxima bei 318 nm (NB) und 415 nm (OA) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Aus dem in Abb.40 gezeigten Kurvenverlauf kann man entnehmen, daß es normalerweise genügt, die Probe bei Zimmertemperatur etwa eine halbe Stunde in gesättigter Oxindampfatmosphäre zu belassen.

## 3.6 Kupplung von Diazoniumsalz mit α-Naphtylamin aus der Gasphase

Analog der Kupplung des Diazoniumsalzes Nrt, bzw. NB mit Oxindampf, ist die Reaktion auch bei Verwendung von α-Naphtylamin möglich.

Nach dem Einbringen eines mit Diazoniumsalz versehenen Glasplättchens in eine Flasche, auf deren Boden sich einige α-Naphtylaminkristalle befinden, bildet sich auf der Probe der entsprechende Azofarbstoff NA. Bringt man anschließend das Glasplättchen kurz in HCl - Atmosphäre, so entsteht das entsprechende Hydrochlorid NHA.




Das Absorptionsmaximum von NA liegt bei 440 nm. Das Hydrochlorid NHA, dessen Extinktionskoeffizient etwa doppelt so hoch wie der der freien Base ist, absorbiert bei 575 nm maximal.

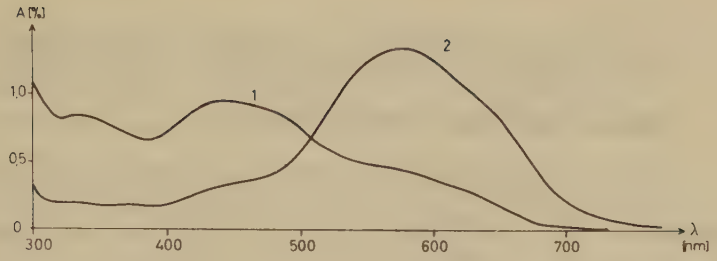



Abb. 41

Absorptionsspektren eines beidseitig mit zwei Doppelschichten Nit : Ar = 1 : 1 versehenen Quarzplättchens nach Kupplung mit α-Naphtylamin 1) freie Base NA

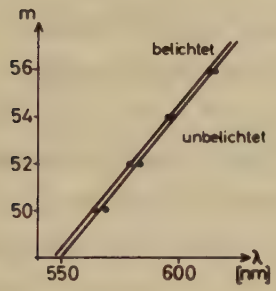
2) Hydrochlorid NHA

Bringt man die Probe nach der Bildung von NHA in eine $NH_3$-Atmosphäre, so wird die Base NA wieder freigesetzt. Die Protonierung ist reversibel und kann nach jeweiliger Deprotonierung mehrfach wiederholt werden, indem man das Gläschen abwechselnd über konz. HCl und konz. $NH_3$ hält. Wegen der Verschiebung des Absorptionsmaximums ist es möglich, daß in einem Falle die Fluoreszenz eines in monomolekularer Schicht darüber gebrachten Sensibilisators stark gelöscht wird, im anderen Falle weniger. Wird beispielsweise in der Diazoniumsalzschicht durch Bestrahlen ein Muster hergestellt und nach Kupplung mit α-Naphtylamin eine Doppelschicht des Sensibilisators S aufgezogen, so kann man das Muster im Fluoreszenzlicht gut erkennen, wenn NA als Akzeptor dient. Wird in der Schicht aber NHA gebildet, so wird die Fluoreszenz von S nur wenig geschwächt. HCl und $NH_3$ diffundieren durch die Sensibilisator- und weitere Arachidat-Schichten hindurch. Wie in Versuchen ohne Akzeptor gezeigt werden konnte, wird die Fluoreszenz des Sensibilisators S durch HCl und $NH_3$ nicht beeinflußt.

## 3.7 Untersuchung der Bildung von Azofarbstoff mittels einer Interferenzfilteranordnung

Beschichtet man halbdurchlässig mit Silber bedampfte Gläschen mit 15 - 30 Doppelschichten Arachidat und dampft darüber nochmals eine halbdurchlässige Silberschicht, so erhält man Interferenzfilter (Drexhage,30, Kuhn,31). Da das Transmissionsmaximum mit wachsender Schichtdicke nach längeren Wellen hin verschoben wird, kann man umgekehrt aus Änderungen in der Lage des Maximums auf Änderungen der Schichtdicke schließen. Die Verschiebung des Maximums ($\Delta\lambda = 2\ n \cdot d$) beträgt 16,1 nm pro Doppelschicht, entsprechend der Schichtdicke von $2 \cdot 26{,}4$ Å und einem Brechungsindex von $n = 1{,}522$ (Fleck,32). Der dadurch hervorgerufene Farbunterschied ist deutlich mit dem Auge wahrnehmbar. Bei Hellfeldbeleuchtung im Lichtmikroskop kann man dadurch Schichtgrenzen selbst bei 1000 facher Vergrößerung gut erkennen. Da beim Kuppeln des Diazoniumsalzes mit Oxin das Molekül größer wird, ist anzunehmen, daß die Schichtdicke zunimmt. Mit Hilfe der Interferenzfilteranordnung sollte es möglich sein, diese Änderungen zu messen. Auf einen mittels 5 Arachidatschichten hydrophobierten und mit Silber ($T_{439} = 35\ \%$) bedampften Glasobjektträger wurden in Stufen 15 - 28 Doppelschichten Arachidat aufgezogen, anschließend in Längsstufen 1, 3 und 5 Schichten Diazoniumsalz (NB : Ar = 2 : 1) aufgebracht und in Schattenprojektion durch ein Drahtnetz belichtet. Anschließend erfolgte Kupplung durch Eintauchen in acetatgepufferte Oxinlösung und Aufdampfen des zweiten Silberspiegels ($T_{439} = 35\ \%$). Das Muster ist in den mit 3 und 5 NB-Schichten versehenen

Bereichen der Probe gut zu erkennen, schwach erkennbar bei einer Schicht NB. Am deutlichsten tritt es im gelbgrünen bis orangenen Bereich auf, wenn also 50 - 56 Arachidatschichten als Unterlage vorhanden sind. Genaue Messungen der Lage des Transmissionsmaximums, bzw. Extinktionsminimums und der dazugehörigen Extinktionswerte für 50 - 60 Arachidat- plus 2 NB-Schichten sind auf den Diagrammen 42 und 43 angegeben.



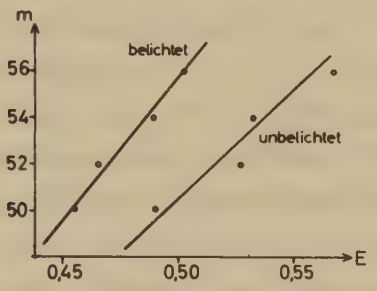




Abb.42 Lage des Extinktionsminimums in Abhängigkeit von m

Abb.43 Höhe der Extinktion in Abhängigkeit von m

m: Anzahl der Arachidatschichten

Durch Bildung des Azofarbstoffs OA wird das Minimum etwa um 3 nm verschoben. Das entspricht bei einem Brechungsindex von n ≈ 1,5 einer Dickenzunahme von 5 Å pro Farbstoffschicht. Hierbei wird angenommen, daß diese Verschiebung des Minimums nicht durch Änderung des Phasensprunges infolge unterschiedlicher Dicke der zweiten Silberaufdampfschicht zustande kommt. Die Zunahme der Extinktion um 0,05 (etwa 10 %) ist aber sehr interessant.

## 3.8 Bedampfung teilweise belichteter und mit Oxin gekuppelter Diazoniumsalz-Schichten mit Silber

Aufgrund der vorstehend beschriebenen Messungen ist anzunehmen, daß die Erkennbarkeit des aufbelichteten Musters nicht so sehr durch Farb-, sondern durch Intensitätsunterschiede zustande kommt. Das kann dadurch gezeigt werden, daß ohne Interferenzfilteranordnung ebenfalls Helligkeitsunterschiede wahrnehmbar sind.

Ein mit 5 Arachidat- und 2 Diazoniumsalz-Schichten (NB : Ar = 2 : 1) versehener Objektträger wurde durch ein Drahtnetz mit 1,5 mm Maschenweite belichtet, wobei der rechte Teil durch eine Maske abgedeckt war. Anschließend wurde durch Eintauchen in Oxinlösung an den belichteten Stellen der Azofarbstoff OA gebildet, und danach erfolgte die Bedampfung mit Silber ($T_{439}$ = 35 %).

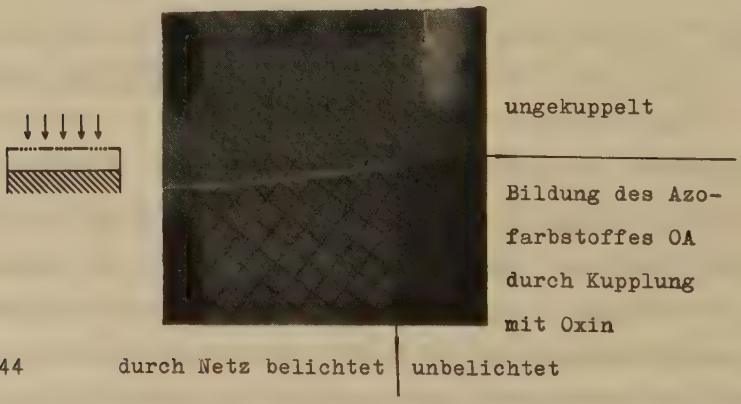



Abb.44 Lichtbild eines mit 5 Arachidat- und 2 Diazoniumsalz-Schichten versehenen Glasobjektträgers nach Bedampfung mit Silber

Auf der unteren (gekuppelten) Hälfte ist deutlich das Netz und der dunkle unbelichtete Abschnitt zu erkennen, während auf der oberen (ungekuppelten) Hälfte das Netz hell gegenüber dem dunkleren Untergrund erscheint. Daraus kann man schließen, daß die Kondensation von Silber beim Aufdampfen bevorzugt an den Stellen mit Azofarbstoff erfolgt. Wird das Diazoniumsalz nach der Bestrahlung durch das Netz ohne zu kuppeln mit Silber bedampft, so scheidet sich das Metall an den Stellen mit unzersetztem Diazoniumsalz schlechter ab, als an bestrahlten Stellen. Erfolgt nun die Kupplung mit Oxin, - also nicht vor, sondern nach der Bedampfung mit Silber-, so treten keine sichtbaren Veränderungen mehr auf. Die Helligkeitsdifferenz im unteren Bildteil kann daher nicht durch optische Effekte, wie unterschiedliche Phasenbeschleunigung an der Grenzfläche Schicht/Silber oder Interferenzphänomene hervorgerufen werden, sondern muß durch unterschiedliche Menge, bzw. Struktur des aufgedampften Silbers zustande kommen.

Für den Aufdampfvorgang ist es gleichgültig, ob die Kupplung mit Oxin in wässriger Lösung oder aus der Gasphase erfolgt. Durch Versuche mit anderen Aufdampfmaterialien, wie Aluminium, Kupfer und Gold, konnte gezeigt werden, daß die stärksten Unterschiede bei Verwendung von Silber erreicht werden. Cd S scheidet sich, wie auf S.38 erwähnt, auf Schichten nicht ab. Wird das Diazoniumsalz nicht mit Oxin, sondern mit $\alpha$-Naphtylamin gekuppelt, so dampfen die Metalle gleichmäßig auf. Wird durch Bestrahlen ein Muster in monomolekulare Schichten des Farbstoffs CA (S.44) eingebracht, so wird eine optimale Kontrastierung ebenfalls durch Aufdampfen von Silber

erreicht. Die Abscheidung des Metalls erfolgt bevorzugt an unbelichteten Stellen.

Um diese Kondensationsunterschiede im Elektronenmikroskop beobachten zu können, wurden mit Diazoniumsalz, bzw. CA beschichtete Proben durch ein Kupfernetz (Veco, Nr.200) bestrahlt. Nach Bedampfung mit Cu, Ag und Au war in allen Fällen das Muster am Licht bei Betrachtung durch eine Lupe gut zu sehen, im Elektronenmikroskop aber nur auf der mit Silber bedampften Probe des mit Oxin gekuppelten Diazoniumsalzes erkennbar.

Eine Ecke des Netzmusters zeigt Bild 45. Auf Polystyrolfolie wurden 4 Arachidat- und 2 Diazoniumsalz-Schichten (NB : Ar = 2 : 1) aufgezogen, nach der Belichtung mit Oxin gekuppelt und mit Silber bedampft ($T_{439}$ = 65 %).

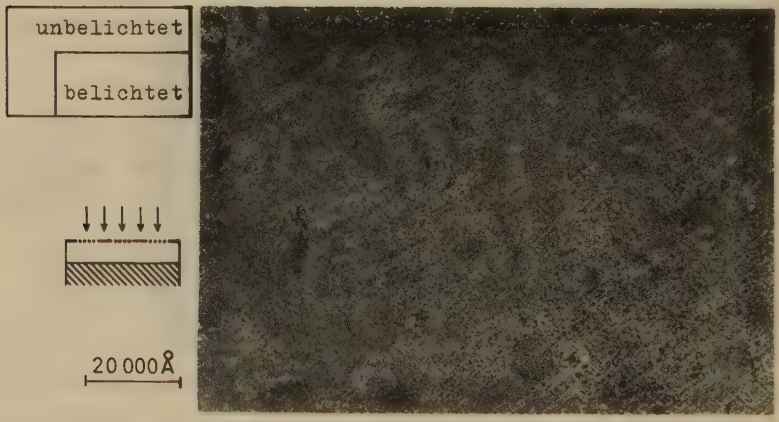



Bild 45 Linke obere Ecke eines in 2 Schichten Diazoniumsalz eingestrahlten Netzmusters nach Kupplung mit Oxin und Bedampfung mit Silber

Aus der unterschiedlichen Dicke und Struktur der Silberschicht an vorher belichteten, bzw. abgedeckten Stellen erkennt man, daß in diesem Falle verschiedene Kondensationskoeffizienten vorliegen. Auf diese Weise ist es möglich, chemische Reaktionen monomolekularer Schichten elektronenmikroskopisch zu beobachten.

## 4 Kopie eines Musters in monomolekularen Schichten

### 4.1 Vorversuche

Die Ablösung einer monomolekularen Schicht von der Unterlage ist dadurch möglich, daß man eine wässrige Lösung von Polyvinylalkohol (PVA) darübergibt und die Folie nach dem Eintrocknen abzieht. Voraussetzung ist für die quantitative Abtrennung, daß die Schicht nicht zu fest auf der Unterlage haftet.

Wie bereits erwähnt, kann durch Licht- oder Elektronenbestrahlung ein Informationsmuster in eine Akzeptorfarbstoffschicht eingegeben werden. Nach Darüberziehen eines Sensibilisators kann dieser durch Belichtung dem Muster entsprechend ausgebleicht werden, da er nur an Stellen mit Akzeptor durch Energiewanderung stabilisiert wird. Wie auf S.4 beschrieben, erhält man dadurch eine außerordentlich scharfe Kopie.

Zur Trennung von Sensibilisator und Akzeptor wurden verschiedene Versuche durchgeführt, um ein brauchbares Verfahren zu finden.

Auf Glasplättchen wurden monomolekulare Schichten des Akzeptors A und des Sensibilisators S (siehe S.25) aufgezogen und mittels PVA-Folie abgelöst. Man stellt fest, daß die Schichten nicht gleichmäßig vom Glas entfernt werden können. In manchen Bereichen haften sie gut am Glas, in anderen besser an PVA. Die Trennung erfolgt nicht zwischen den Farbstoffen, sondern an der Unterlage, bzw. Folie, denn stets sind S und A gemeinsam vorhanden. Werden zwischen S und A zwei oder vier Doppelschichten Arachidat gebracht, so erfolgt die Trennung auch nicht zwischen den Schichten.

Man muß also einen Farbstoff, den Akzeptor, möglichst fest auf der Unterlage fixieren. Da hierzu keine fluoreszierende Substanz erforderlich ist, kommen auch Azofarbstoffe in Frage.

Gute Ergebnisse wurden erhalten, indem direkt auf der Oberfläche von Polystyrol ein Azofarbstoff gebildet wurde. Eine 0,1 mm Polystyrolfolie (Norddeutsche Seekabelwerke, Nordenham) wurde durch Eintauchen in konz. $HNO_3$ : konz. $H_2SO_4$ = 75 : 100 oberflächlich nitriert, anschließend mit Sn/HCl zur Aminoverbindung reduziert. Die Diazotierung erfolgte in kalter $NaNO_2$-Lösung. Durch Belichten wurde nun ein Muster erzeugt und anschließend durch Kuppeln in acetatgepufferter Naphtol-AS-Lösung an den unbelichteten Stellen der rote Azofarbstoff gebildet. Nach Aufbringen einer Schicht des Farbstoffs CA (S.44), der in diesem Falle als Sensibilisator fungiert, kann das Muster durch Bestrahlen kopiert und CA mittels PVA abgelöst werden.

Da beim Nitrieren die Oberläche der Polystyrolfolie angegriffen wird, ist allerdings keine saubere Trennung möglich. Am besten werden vor dem Beschichten mit CA einige Arachidatschichten aufgezogen.

Um die Beschädigung der Oberfläche zu vermeiden, wurde zu einer Lösung von Formvar in $CHCl_3$ das Diazoniumsalz NB (S.47) gegeben und damit Folien von ca. 200 Å Stärke auf Glasplättchen aufgezogen, wie auf S.9 beschrieben. Nach Einstrahlen des Musters und Bildung von OA durch Kuppeln mit Oxin wurde eine Doppelschicht des Sensibilisators S aufgezogen und belichtet, bis S an Stellen ohne OA nur noch sehr schwach fluoreszierte. Nach Ablösen von S mittels PVA war zu beobachten, daß an Stellen, die OA gegenüber gelegen hatten, gar keine Fluoreszenz erscheint. Wegen der Stabilisierung durch strahlungslose Energiewanderung beim Belichten, erwartet man dort aber eine ungeschwächte Fluoreszenz. Das entsprechende Ergebnis wird auch ohne Belichtung von S erhalten. Die Fluoreszenz ist nach dem Ablösen an den Stellen gelöscht, die OA gegenüber gelegen hatten, während S auf den restlichen Bereichen stark fluoresziert. Offenbar wird die Löschung durch Diffusion des Akzeptors aus der Formvarfolie hervorgerufen.

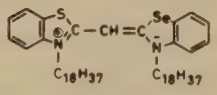
## 4.2 Ablösen einer Sensibilisatorschicht vom Akzeptor

In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. J. Bretschneider (29) wurden Versuche durchgeführt, wobei Kunststoffolien mit Akzeptorfarbstoff gefärbt und der Sensibilisator in monomolekularer Schicht darübergezogen wurde. Die besten Ergebnisse wurden bei Verwendung von Formvarfolie erzielt, denn hierauf haften monomolekulare Schichten offenbar nicht besonders fest. Es bewährte sich hierbei, vor dem Aufbringen des Sensibilisators die Akzeptorfolie mit einer Doppelschicht Arachidat zu versehen.

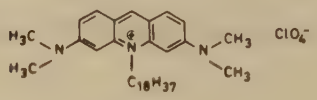
Die Trennung des Sensibilisators vom Akzeptor gelang bei folgender Anordnung:

Als Sensibilisator wurde der Farbstoff Se S (N,N'-Distearyl-selenathiacyanin-jodid) verwendet und als Akzeptor der Farbstoff AA (3,6-N,N'-Tetramethyldiamino-10-N-n-stearylacridinium-perchlorat).

SeS =



AA =



Se S absorbiert bei 426 nm, seine Fluoreszenzbande entspricht dem bei 495 nm absorbierenden Akzeptor AA. Da beide Farbstoffe nicht sonderlich lichtecht sind, kann leicht ein Muster eingestrahlt werden.

Durch langsames Austauchen aus einer Lösung von 50 mg AA und 50 mg Mowital F 40 in 50 ml $CHCl_3$ wurde ein Glasplättchen befilmt. Nach der Belichtung durch ein Drahtnetz wurden zwei Arachidat- und eine Doppelschicht Se S : Ar = 1 : 10 aufgezogen und mit Licht von 425 nm Wellenlänge bestrahlt (siehe S.46). Anschließend wurde PVA-Lösung aufgegeben und nach dem Eintrocknen dieser Film mit der Sensibilisatorschicht abgezogen.

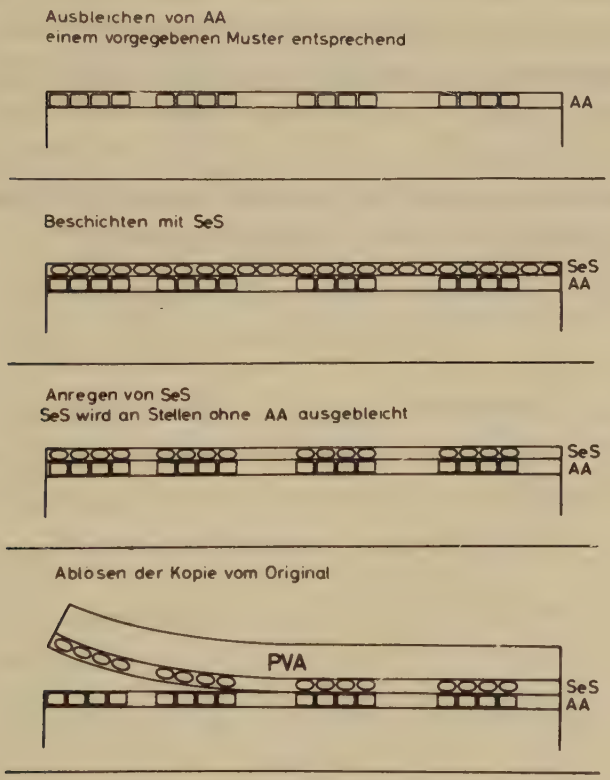



Abb.46

Schematische Darstellung der Duplikation eines Informationsmusters

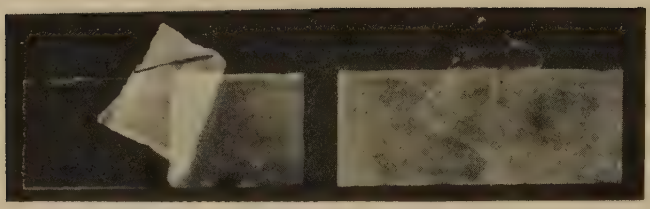


Bild 47a/b Trennung von Sensibilisator und Akzeptor

Bild 47 a zeigt die grünblaue Fluoreszenz des an der halb abgezogenen Folie haftenden Sensibilisators Se S bei Anregung mit Licht von 425 nm Wellenlänge. Auf Bild 47 b erscheint bei Anregung mit Licht von 495 nm Wellenlänge die orangegelbe Fluoreszenz des Akzeptors AA, der in Formvarfolie eingebettet auf dem Glasplättchen haftet.

## 5 Apparaturen und Chemikalien

Die zur Messung der Fluoreszenzspektren (Abb.20b - 24b) benutzte Apparatur wurde von D. Möbius (11) beschrieben.

Die Absorptionsspektren (Abb.36, 39, 41) wurden in einer von H. Bücher und J. Pfau (33) konstruierten Apparatur gemessen, die mit einer Meßgenauigkeit von $10^{-4}$ arbeitet.

Die Extinktionsspektren der Interferenzfilter (Abb.42 und 43) wurden am registrierenden Spektralphotometer Cary 14 der Applied Physics Corporation Monrovia, Calif. USA, gemessen.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden am Philips - EM 300 - Gerät im Institut für Physikalische Biologie und Elektronenmikroskopie mit freundlicher Unterstützung von Prof. Dr. W. Vogell angefertigt.

Die Diazoniumsalze NB und NPt wurden von Dr. J. Bretschneider (29), die Farbstoffe A, AA, CA, S und Se S von Dr. J. Sondermann (34) im Physikalisch-Chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg hergestellt.

Arachinsäure puriss. wurde von der Fa. Fluka, Buchs, S.G., Schweiz

Cadmiumchlorid p.A. und 8-Hydroxychinolin p.A. wurden von Riedel-de-Haen, Seelze-Hannover

und α-Naphtylamin p.A. wurde von E. Merck, Darmstadt, bezogen..

## 6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zur Speicherung und Vervielfältigung von Informationen auf kleinstem Raum. Als einfaches Beispiel einer Information wurde das Maß eines Winkels betrachtet, unter dem sich die Aufziehgrenzen zweier monomolekularer Doppelschichten kreuzen. Durch verschiedene Kontrastierungsmethoden, wie Schrägbedampfung mit Gold oder chemisches Abätzen teilweise von monomolekularen Schichten bedeckter dünner Metallaufdampfschichten, ist es möglich, den Kreuzungspunkt im Elektronenmikroskop sichtbar zu machen. Andererseits können Informationen durch Elektronenstrahlen in monomolekulare Schichten eingegeben werden und die dadurch hervorgerufenen Änderungen nach entsprechender Kontrastierung elektronenmikroskopisch sichtbar gemacht werden. Hierzu bietet sich die Metallbedampfung im Vakuum an, wie Schrägbeschattung mit Gold oder Aufdampfen von Stoffen, die an bestrahlten, bzw. unbestrahlten Stellen verschieden stark auskondensieren , wie beispielsweise Cadmiumsulfid.

Ein in monomolekularer Schicht aufgezogenes Diazoniumsalz kann durch Bestrahlen mit UV-Licht partiell zerstört werden und bildet nach Reaktion mit einer geeigneten Kupplungskomponente, wie Oxin oder α-Naphtylamin, einen Akzeptor-Azofarbstoff. Die Kupplung mit den genannten Reagentien kann aus der Gasphase erfolgen. Der Akzeptorfarbstoff kann einerseits einen in monomolekularer Schicht darübergezogenen Sensibilisator durch strahlungslose Ener-

giewanderung stabilisieren, andererseits werden durch Bildung des Oxin-Azofarbstoffes polare Gruppen in die Schichtoberfläche eingelagert, so daß Haftunterschiede gegenüber Stellen mit zerstörtem Diazoniumsalz auftreten, die verschieden starke Metallabscheidung beim Bedampfen hervorrufen. Hierdurch kann die Reaktion einer monomolekularen Schicht im Elektronenmikroskop sichtbar gemacht werden.

Zur Duplizierung eines gegebenen Informationsmusters kann man den Akzeptor in eine dünne Folie betten und den Sensibilisator in monomolekularer Schicht darüberziehen. Nach Beschichten der Anordnung mit wässriger Polyvinylalkohol-Lösung und Eintrocknen zur Folie haftet der Sensibilisator daran besser als auf der Unterlage, so daß eine Trennung möglich wird.

## 7 Literaturverzeichnis


| | |
|---|---|
| 1) A. Pockels | Nature, 43, 437 (1891)<br>Brief vom 10. 1. 91<br>an Lord Rayleigh |
| 2) Lord Rayleigh (J.W. Strutt) | Phil.Mag. 48, 337 (1899) |
| 3) I. Langmuir | J.A.C.S. 39, 1848 (1917) |
| 4) I. Langmuir | Trans.Farad.Soc. (London)<br>15.3, 62 (1920) |
| 5) K.B. Blodgett | J.A.C.S. 56, 495 (1934) |
| 6) K.B. Blodgett | J.A.C.S. 57, 1007 (1935) |
| 7) H.Bücher, K.H. Drexhage,<br>M. Fleck, H. Kuhn, D. Möbius,<br>F.P. Schäfer, J. Sondermann,<br>W. Sperling, P. Tillmann,<br>J. Wiegand | Molecular Crystals<br>2, 199 (1967) |
| 8) H. Kuhn | Die Naturwissenschaften<br>54, 429 (1967) |
| 9) H. Bücher, O. v. Elsner,<br>D. Möbius, P. Tillmann,<br>J. Wiegand | Zeitschrift f. Physikalische Chemie<br>(im Druck) |
| 10) P. Barth, K.H. Beck,<br>K.H. Drexhage, H. Kuhn,<br>D. Möbius, D. Molzahn,<br>K. Röllig, F.P. Schäfer<br>W. Sperling, M.M. Zwick | Optische Anregung organischer Systeme, S. 639<br>(2. Intern. Farbensymposium 1964) Weinheim,<br>Verlag-Chemie 1966 |

| | |
|---|---|
| 11) H. Kuhn | On Possible Ways of Assembling Simple Organzized Systems of Molecules in Struct.Chem. and Mol.Biol., A.Vol. WH Freeman and Comp., S.Francisco/London 1968 |
| 12) D. Möbius | Dissertation (Mbg. 1965) |
| 13) R. Speidel | Optik 23, 125 (1965/66) |
| 14) K.J. Hanszen | Die Naturwissensch. 49, 56 (1962) |
| 15) K. Steinbuch | Automat und Mensch Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg 1961 |
| 16) K.H. Drexhage, M.M. Zwick, H. Kuhn | Ber. d. Bunsenges. f. Phys. Chemie 67, 62 (1963) |
| 17) H. Seiler | Abbild. von Oberflächen mit Elektronen- und Röntgenstrahlen Hochschultaschenbücher, Bibliograph. Inst. Mannheim/Zürich 1968 |
| 18) W. Walkenhorst | Naturwissensch. 34, S.373 (1947) |

19) L. Reimer — Elmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden
Springer, Heidelberg
2. Aufl. 1967

20) L. Reimer — siehe 19), 1. Aufl. 1959

21) B. v. Borries — Die Übermikroskopie
Editio Cantor, Aulendorf/
Württ. 1949

22) O. v. Elsner — Dissertation (Mbg. 1969)

23) P. Tillmann — Dissertation (Mbg. 1966)

24) C. Mahr — Anorganisches Grundpraktikum
Verlag-Chemie, Weinheim 1961

25) L. Bachmann u. H. Hilbrand — Sinterung von Aufdampfschichten aus Silber und Gold unter dem Einfluß von Adsorptionsschichten
In Grundprobleme der Physik dünner Schichten,
Proceedings of the International Symposium,
Clausthal-Göttingen 1965
Vandenhoeck & Rupprecht,
Göttingen 1966

| | |
|---|---|
| 26) G.A. Bassett, J.W. Menter and P.W. Paschley | The Nucleation, Growth and Microstructure of Thin Films In Structure and Properties of Thin Films, Proceedings of an International Conference Bolton Landing, 1959 Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York/London 1959 |
| 27) H. Schreiber | Dissertation (Mbg. 1968) |
| 28) J. Wiegand | unveröffentlicht |
| 29) J. Bretschneider | unveröffentlicht |
| 30) K.H. Drexhage | Habilitationsschrift (Mbg. 1967) |
| 31) H. Kuhn, K.H. Drexhage, F.P. Schäfer | Patentschrift, DBP 1 266 671 |
| 32) M. Fleck | Dissertation (Mbg. 1969) |
| 33) H. Bücher, J. Pfau | unveröffentlicht |
| 34) J. Sondermann | unveröffentlicht |

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Kuhn, danke ich herzlich für sein reges Interesse und die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Dem Direktor des Instituts für Physikalische Biologie und Elektronenmikroskopie, Herrn Prof. Dr. W. Vogell, möchte ich für wertvolle Diskussionen und seine freundliche Unterstützung bei der Herstellung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen herzlich danken, ebenso Fräulein S. Kraut und Fräulein E. Ritt, die liebenswürdigerweise die elektronenmikroskopischen Aufnahmen anfertigten.

Allen Angehörigen des Physikalisch-Chemischen Instituts, die mich durch ihre Mitarbeit unterstützten, bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

Balli, Dimroth, Dorer, Drexhage, Kautsky, Kirmse, Kowalsky, Kuhn, Mahr, Musso, Peyerimhoff, Pfeil, Richter, Ruchti, Ruidisch, Schmid, Schmidbaur, M. Schmidt, Schultheiss, Seelig, Walcher, Winkler.

Lebenslauf

Am 13. Juni 1940 wurde ich als Sohn des Chemikers Dr. Hans Brüning und seiner Ehefrau Nora, geb. Geibel, in Hanau/Main geboren.

Im Herbst 1946 wurde ich in Steinheim/Main eingeschult. Wegen mehrfacher Wohnsitzverlegung der Eltern wechselte ich 1947 nach Nürnberg, 1949 nach Neu-Isenburg bei Frankfurt/M. Dort besuchte ich ab Ostern 1950 das Goethe-Realgymnasium und ab 1955 das Liebig-Gymnasium in Frankfurt/Main, wo ich Ostern 1959 die Reifeprüfung ablegte.

Anschließend begann ich in Marburg/L mit dem Studium der Naturwissenschaften und ab SS. 1960 mit dem Chemiestudium. Am 12. 6. 1963 legte ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung und am 16. 12. 1965 die Hauptprüfung ab. Meine Diplomarbeit „Über einige neue Organometall-Stickstoffverbindungen mit Elementen der 4. Hauptgruppe" führte ich im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Würzburg unter Anleitung von Dr. I. Schumann-Ruidisch durch.

Im September 1966 begann ich mit der Dissertation bei Prof. Dr. H. Kuhn. Seit August 1968 bin ich als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Physikalisch-Chemischen Institut der Philipps-Universität in Marburg/Lahn tätig.